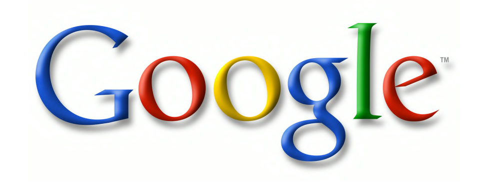




Librairie J.-B. BAILLIÈRE et FILS, 19, rue Hautefeuille, Paris

NOUVEAU DICTIONNAIRE
DE MÉDECINE ET DE CHIRURGIE
PRATIQUES

ILLUSTRÉ DE FIGURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE

Directeur de la Rédaction : le Dr JACCOUD

Liste des Collaborateurs avec l'indication des principaux articles qu'ils ont rédigés

Abadie. Glaucome, Héméralopie, Iris.
Anger (B.). Bras.
Bailly (Émile). Bassin, Crochet, Éclampsie, Ergot de seigle, Fœtus.
Barallier. Bouton d'Alep, Camphre, Charbon, Chlore, Cuivre, Cyanogène et Composés, Dysenterie, Éléphantiasis, Éthers, Glycérine, Goudron, Iode, Jaune (fièvre), Lotion, Mercure, etc.
Beni-Barde. Hydrothérapi[...]
Bergeron (G.) Argent, C[...] Caoutchouc.
Bernutz. Abdomen, Aménor[...] Constitutions médicales, [...]tocèle, Hystérie.
Bert. Absorption, Asphyx[...] Curare, Défécation, Dige[...]
Boeckel (Eug.) Aisselle, Ana[...] et Anatomie chirurgicale, Cartilage, Connectif (tissu), Dégénérescence, Érectiles (appareils et mouvements), Érectiles (tumeurs) Fibro-plastique, Hypertrophie, Larynx.
Boeckel (J.). Larynx.
Buignet. Atropine, Carbonates, Carbone et Composés, Chaleur, Chaux, Chlore, Chrome, Citrique (acide), Cyanogène et Composés, Eau, Eaux médicinales, Eaux minérales, Électricité, Fer, Formuler (art de), Glycose, Iode, Lithium, Lithine, Mercure et Mercuriaux, Opium.
Chauvel (J.) Jambe (médecine opér.).
Cusco. Choroïdite, Glaucome.
Demarquay. Avant-bras, Bec de lièvre, Carbonique (acide) Chaleur animale, Côtes, Exophthalmie, Langue, Orbite.
Denucé (de Bordeaux). Abdomen, Ankylose, Atloïde occipitale et axoïdienne, Coude, Furoncle.
Desnos. Acrodynie, Amygdales, Angines, Choléra, Coryza, Ergotisme, Gravelle, Intercostale (névralgie), Lumbago.
Desormeaux. Bras, Bougie, Cathéter, Fistules, Incontinence.
Desprès (A.). Diaphragme, Ecthyma, Étranglement, Froid, Hémorrhagies, Hémostasie, Iliaque (fosse et région), Intestins, Mâchoires, Mastoïdienne (région).
Devilliers. Avortement, Coqueluche, Délivrance, Galactorrhée.
Dieulafoy (G.) Douleur, Médiastin.
Duquesnel (H.). Lait.
Duval (Mathias). Génération, Goût, Greffe animale, Histologie, Hypnotisme, Mastication, [...]scope, Muscle, Nerveux (système), Ouïe.
[...]arles). Bouche, Convalescence, Dia[...], Dysphagie, Hémoptysie, Métastase.
[...] Alfred). Adhérence, Alcoolisme, Ba[...]lennorrhagie, Bubon, Chancre, Ino[...]
[...]onvulsions, Délire, Démence, Dipso[...] Folie, Hypochondrie, Lypémanie, Manie.
[...] (T.). Chauffage, Consanguinité, Contagion, Éclairage.
Garchet. Magnésie, Malt, Mauve, Mélisse, Ményanthe, Métallothérapie, Moxa, Ozone.
Gintrac (Henri). Ascite, Bismuth, Bronches, Camphre, Cyanose, Face, Grippe, Hémophilie.
Giraldès. Acupressure, Anesthésiques, Anus.
Gombault. Choléra, Croissance, Diarrhée.
Gosselin. Anus, Blépharite, Conjonctivite, Crurales (région et hernie), Érysipèle, Ophthalmies, Os.
Guérin (Alph.). Amputation, Anthrax, Autoplastie.
Hallopeau. Encéphale, Mélanémie.
Hardy (A.). Acné, Cheveu, Chromhidrose, Dartre, Ecthyma, Eczema, Érythème, Exanthèmes, Favus, Gale, Ichthyose, Impetigo, Intertrigo, Kéloïde, Lèpre, Lichen, Lupus, Molluscum.
Hébert (L.). Boissons.
Héraud. Emplâtres, Étain, Gélatine, Ipécacuanha, Limonade, Miel, Mucilage, etc.
Heurtaux (de Nantes). Cancer, Cancroïde, Chondrome, Engelure, Fibreux (tissu), Fibromes, Inflammation, Kystes, Mélanose.
Hirtz. Aconit, Antimoine, Arsenic, Belladone, Chaleur dans l'état de maladie, Crise, [illegible] ([illegible]), Dosio, [illegible], Digitale [illegible], Embolie, Expectoration, [illegible], Fièvre, Hectique (fièvre), Intermittente (fièvre).

Envoi FRANCO par la poste contre un mandat
22 VOLUMES SONT EN VENTE.

1798



JACCOUD. Acnée, Albuminurie, Amyloïde, Angine de poitrine, Apoplexie, Bile, Bronche (maladie), Diabète, Électricité, Encéphale, Endocarde, Endocardite, Goutte, Méninges, Moelle épinière.

JACQUEMET. Emphysème traumatique.

JAVAL. Emmétropie, Lunettes.

JEANNEL. Copahu, Cubèbe, Dépuratif, Embaumement, Émollients, Éthers, Extraits, Falsifications, Fécule, Ferment, Fumigation, Gelée, Gomme, Huiles, Liniment, Macération, Onguent, etc.

KOEBERLÉ. Aine, Bourses séreuses, Ovaires, Ovariotomie.

LABADIE-LAGRAVE. Goutte, Hydrophobie, Leucocythémie, Méninges, Moelle épinière.

LABAT. Marienbad, Mont-Dore, Manheim, Néris, Niederbronn, Orezza.

LANNELONGUE. Cerveau, Gencives, Hématocèle du scrotum, Hémorrhoïdes, Lacrymales (voies) Mamelles.

LAUGIER (St.). Abcès, Anus contre nature, Brûlure, Commotion, Contusion, Cuisse, Encéphalocèle.

LANNOIS (Maurice). Fesse, Hermaphrodisme, Hyoïde (os), Hypospadias, Lèvres, Nerveux.

LE DENTU. Cavea (veines), Effort, Face, Hernies, Lymphatique (système), Main, Ongle.

LÉPINE (R.). Diphthérie, Inanition.

LIEBREICH. Accommodation, Amaurose, Amblyopie, Cataracte.

LONGUET. Lymphatique (système) [avec LE DENTU], Os [avec GOSSELIN].

LORAIN (P.). Accouchement (médecine légale), Age, Allaitement, Anémie, Chlorose, Choléra, Diphthérie, Lactation, Épidémie.

LUTON (de Reims). Aorte, Auscultation, Biliaires (voies), Catarrhe, Circulation, Cœur (anat. physiol.), Congestions, Dérivatifs, Dérivations, Dyspepsie, Entozoaires (pathologie), Estomac, Goître, Hématémèse, Indigestion, Intestin, Œsophage.

LUNIER. Crâne, Crétinisme, Folie.

MARCHAND (L.). Essences, Belladone, Café, Champignons, etc.

MARTINEAU. Aphthes, Céphalalgie, Colique, Coma, Constipation, Crachats, Dermalgie, Fièvre, Epistaxis, Obésité, etc.

[illegible]. Hémoglobinurie, [illegible], [illegible] oscopie, [illegible].

MEYNET. Gangrène, Hallucinations, [illegible]

[illegible] (E.). Aphasie.

[illegible] (Jules). [illegible]

[illegible]

[illegible]

PAIN (A.). Asiles (asiles d'aliénés, asiles de convalescents, asiles d'asile), Bouche.

PANAS. Articulations, Cicatrices, Cautérisation, Épaule, Genou.

POINSOT (de Bordeaux). Nasales (fosses) [avec OLLIER], Olfaction.

PONCET (F.), Jambe, Lit, Nyctalopie, Ophthalmoscope.

RANVIER. Capillaires (vaisseaux), Épithélium.

RAYNAUD (Maurice). Albinisme, Artères (maladies), Axygos (veine), Cachexies, Caves (veines), Cœur (anomalies, pathologie), Diathèse, Érysipèle [avec GOSSELIN], Gangrène, Hématidrose, Maladie.

REY (H.). Géographie médicale, Mal de mer, Marais, Nostalgie.

RICHET. Anévrysmes, Carotides, Clavicule.

RICORD. Antiaphrodisiaques, Aphrodisiaques.

RIGAL (A.). Exutoires, Habitus extérieur, Langue, Mensuration, Oreillon.

ROCHARD (J.). Acclimatement, Air marin, Béribéri, Climat, Dengue, Drainage chirurgical.

RABUTEAU (A.). Arsenic, Catalyse, Champignons, Cuivre, Désinfectants, Digitale, Empoisonnement.

SAINT-GERMAIN (L.-A. de). Amygdales, Charpie, Circoncision, Cubitus, Électricité, Encéphalocèle, Éponge, Hydrocèle, Ombilic.

SARAZIN (Ch.). Ambulances, Appareil, Atrophie, Bandages, Cathétérisme, Caustique, Cautère, Cautérisation, Compresses, Compression, Cou, Pied, Doigt, Hôpital, Inguinale (région), Injection, Irrigation, Ligature, Oreille.

SÉE (Germain). Asthme.

SIMON (Jules). Atrophie musculaire progressive, Chorée, Convulsions, Croup, Foie, Ictère, Muguet.

SIREDEY. Dysménorrhée, Hémorrhagie, Leucorrhée, Menstruation.

STOLTZ. Accouchement, Cerclage [illegible], Couches, Dystocie, [illegible], Grossesse.

STRAUS (I.). Hydropisie, Lait, [illegible].

TARDIEU (Amb.). Air, Arsenic, Asphyxie, [illegible], [illegible], [illegible], Empoisonnement, Exhumation, Fœtus, Folie, Hermaphrodisme, [illegible], Infanticide, [illegible], Mort, Morts et [illegible].

[illegible] (E.). Céphalématome, [illegible], [illegible].

[illegible]. [illegible] progressive.

[illegible] (E.). [illegible], [illegible].

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

VOICI LE BUT, L'ESPRIT ET LA FORME DU *NOUVEAU DICTIONNAIRE*

Son but. C'est de rendre service à tous les praticiens qui ne peuvent se livrer à de longues recherches, faute de temps ou faute de livres, et qui ont besoin de trouver réunis et comme élaborés tous les faits qu'il leur importe de connaître bien; c'est de leur offrir, sous un nombre de vingt-huit à trente volumes, une exposition, une description détaillée et proportionnée à la nature du sujet et à son rang légitime dans l'ensemble et la subordination des sciences médicales.

Son esprit et sa forme. Le *Nouveau Dictionnaire* est une analyse des travaux des maîtres français et étrangers, empreinte d'un esprit de critique éclairé et élevé; c'est souvent un livre neuf, par la publication de matériaux inédits qui, mis en œuvre par des hommes spéciaux, ajoutent une certaine originalité à la valeur encyclopédique de l'ouvrage; enfin c'est surtout un livre pratique. Les auteurs ont présent à l'esprit qu'ils écrivent pour des praticiens, en profitant de ce que l'observation a pu recueillir de véritablement utile et applicable : tout ce qui tient à la pratique de l'art, tout ce qui peut contribuer à rendre les opérations de la thérapeutique médicale et chirurgicale plus sûres et plus faciles, y est l'objet de développements étendus et y occupe la plus large place. Aucune des branches des connaissances médicales n'est négligée dans ce Dictionnaire, mais elles n'y sont utilisées que pour le diagnostic et le traitement des maladies. C'est dans cet esprit pratique qu'y sont présentées des notions indispensables de physiologie et de pharmacologie.

Nous avons adopté, toutes les fois du moins que le sujet nous a paru l'exiger, le système des monographies, et nous avons exposé dans un seul chapitre, divisé en plusieurs articles, les diverses parties d'une même question, sans nous préoccuper de l'ordre alphabétique. Nous avons décrit au mot CŒUR, au mot ESTOMAC, au mot FOIE presque toutes les maladies dont ces organes sont le siège; nous avons rapporté au mot SENSIBILITÉ toutes les altérations morbides de cette fonction, et nous avons réservé pour le mot FIÈVRE, non-seulement l'étude de la fièvre en général, mais aussi celle des diverses espèces de pyrexies. C'est ainsi qu'à propos d'un organe ou d'une région, l'auteur décrit sommairement l'anatomie chirurgicale, les anomalies anatomiques de cet organe ou de cette région et prépare le lecteur à lire avec fruit l'exposé des diverses lésions. A propos d'un médicament, il en donne l'histoire naturelle, la composition chimique, le mode de préparation, l'action physiologique et les effets thérapeutiques.

Ce qui constitue une innovation importante, c'est l'addition de figures dessinées et gravées sur bois et intercalées dans le texte : premier exemple de l'iconographie appliquée à un répertoire encyclopédique des connaissances médicales. L'utilité des représentations figurées dans l'étude des sciences est évidente ; la description la plus complète d'un objet ne saurait valoir le commentaire lumineux de son image, qui simplifie et facilite l'exposition, qu'il s'agisse de médecine opératoire, d'anatomie chirurgicale, d'anatomie pathologique, d'appareils, d'instruments, de physiologie, etc.

MANIPULATIONS

DE

PHYSIQUE

PRINCIPAUX TRAVAUX DU MÊME AUTEUR.

Note sur un mémoire de M. Williamson relatif à l'éthérification (*Journ. de pharm.*, t. XIX, p. 23).

Emploi du vide barométrique, comme moyen de doser l'acide carbonique libre et combiné dans les eaux minérales (*Bull. de l'Acad. de méd.*, 9 sept. 1856, t. XXI, p. 1085, et *Journ. de pharm.*, t. XXX, p. 321).

Mém. sur le cyanure double de potassium et de cuivre, et dosage de l'acide cyanhydrique (*Bull. de l'Acad. de méd.*, 5 janv. 1858, t. XXIII, p. 207; *Journ. de pharm.*, t. XXX, p. 168).

Obs. sur l'acide arsénieux et sur la liqueur de Fowler (*Journ. de pharm.*, t. XXX, p. 438).

Observations et expériences sur la méthode de déplacement comme moyen de préparer les teintures et les vins médicinaux (*Journ. de pharm.*, t. XXXII, p. 161).

Examen chimique d'un liquide laiteux obtenu par la ponction pratiquée chez une jeune fille hydropique (*Bull. de l'Acad. de méd.*, oct. 1858, t. XXIV, p. 40; *Journ. de pharm.*, t. XXXIV, p. 406).

Examen chimique de la fraise et analyse comparée de ses diverses espèces (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 16 août 1859, et *Journ. de pharm.*, t. XXXVI, p. 81, 170).

Note concernant l'action du permanganate de potasse sur l'acide sulfureux (*Journ. de pharm.*, t. XXXVI, p. 122).

Emploi de l'acide sulfureux et des sulfites alcalins comme moyen de réduire les persels de fer (*Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, 24 oct. 1859, et *Journ. de pharm.*, t. XXXVI, p. 321).

Recherches sur le camphre de Succin (en coll. avec M. Berthelot) (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 19 mars 1860, t. L, p. 606; *Journ. de pharm.*, t. XXXVIII, 19, et *Ann. de phys. et de chim*, t. LXI, p. 471).

Note relative à l'action de la chaleur sur les persels de fer (*Journ. de pharm.*, t. XXXVIII, p. 107).

Recherches sur la matière sucrée contenue dans les fruits acides, son origine, sa nature et ses transformations. Thèse pour le doctorat ès sciences physiques (*Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, t. LI, p. 894; *Ann. de chim. et de phys.*, t. LXI, p. 233; *Journ. de pharm.*, t. XXXIX, p. 81).

Application de la physique à la solution de quelques problèmes de chimie et de pharmacie (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. LII, p. 1802; *Journ. de pharm.* t. XL, p. 5, 161, 252 et 326).

Analyse de l'eau de la Dhuis (en coll. avec M. Bussy) (*Journ. de pharm.*, t. XLI, p. 269).

Purification de l'acide sulfurique arsenifère (en coll. avec M. Bussy) (*Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, t. LVIII, p. 981 et *Journ. de pharm.*, t. XLIV, p. 177, et XLV, p. 465).

Recherches sur l'acide cyanhydrique (en coll. avec M. Bussy) (*Ann. de chim.*, 4e série, t. III, p. 231, et *Journ. de pharm.*, t. XLIV, p. 369).

Note relative à la préparation de l'acide cyanhydrique (en coll. avec M. Bussy) (*Journ. de pharm.*, t. XLIV, p. 465, et t. XLV, p. 289).

Action de l'acide tartrique sur le sulfate neutre de potasse (en coll. avec M. Bussy) (*Journ. de pharm.*, 4e série, t. II, p. 5).

Recherches sur les changements de température produits par le mélange de liquides de nature différente (en coll. avec M. Bussy) (*Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, t. LIX, p. 673, t. LXIV, p. 330; *Ann. de chim.*, 4e série, t. IV, p. 5, et 4e série, t. V, p. 241); *Journ. de pharm.*, t. XLVI, p. 401.

Recherches sur l'action réciproque de la crème de tartre et du sulfate de chaux (en coll. avec M. Bussy) (*Comptes rendus de l'Acad. des sc.*, t. LX, p. 200; *Ann. de chim. et de phys.*, 4e série, t. V, p. 457; *Journ. de pharm.*, 4e série, t. I, p. 161)

Application du pouvoir rotatoire à la détermination des principes constituants de la manne en larmes (*Bull. de l'Acad. de méd.*, 14 avril 1868, t. XXXIII, p. 344; *Ann. de chimie*, 4e série, t. XIV, p. 279; *Journ. de pharm.*, 4e série, t. VII, p. 401).

Nouveau dictionnaire de médecine et de chirurgie pratiques. Articles *Air*, *Alcali*, *Aréomètres*, *Argent*, *Atropine*, *Azote*, *Baryte*, *Bismuth*, *Borax*, *Brome*, *Brucine*, *Cadmium*, *Carbone*, *Chaleur*, *Chaux*, *Chlore et chlorures*, *Chrome*, *Citrique (acide)*, *Cyanogène*, *Eau*, *Electricité*, *Emétine*, *Fer*, *Formuler (art de)*, *Fraisier*, *Glucose*, *Hydrotimétrie*, *Hygromètres*, *Iode*, *Lithium*, *Lycopode*, *Manne*. Paris, 1864-1876, tomes I à XXII.

PARIS. — IMPRIMERIE DE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2.

RAIES DE FRAUNHOFER

Fig 1. Spectre solaire, partie lumineuse

A a B C D E b F G H

Rouge Orangé Jaune Vert Bleu Indigo Violet

Fig 2. Spectre du Potassium

α β

Fig 3. Spectre du Sodium

Fig 4. Spectre du Thallium.

Fig 5. Spectre du Cœsium

Fig 6. Spectre du Rubidium.

J B BAILLIERE

MANIPULATIONS

DE

PHYSIQUE

COURS DE TRAVAUX PRATIQUES

Professé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris

PAR

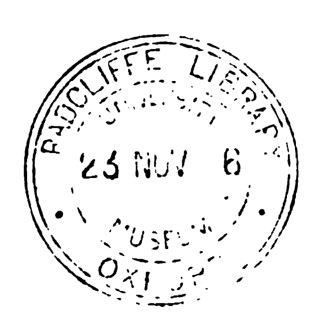
HENRI BUIGNET

DOCTEUR ÈS SCIENCES
PROFESSEUR DE PHYSIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
MEMBRE DU CONSEIL D'HYGIÈNE ET DE SALUBRITÉ DE LA SEINE
SECRÉTAIRE GÉNÉRAL DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE.

Avec 265 figures intercalées dans le texte

PARIS
LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS
Rue Hautefeuille, 19, près le boulevard Saint-Germain.

1876



PRÉFACE[1]

De tout temps on a senti la nécessité, pour l'enseignement des sciences physiques, de compléter les notions théoriques de la chaire par les travaux pratiques du laboratoire. De simples énoncés comme ceux que l'on peut faire dans un cours, des démonstrations rapides, des descriptions d'appareils toujours plus ou moins succinctes et dans lesquelles des détails importants échappent souvent à l'auditoire, ne sauraient à eux seuls constituer un enseignement tel que le réclament certaines professions, et particulièrement celle du pharmacien. Au contraire, lorsque l'élève est appelé à manier les appareils, à réaliser lui-même les expériences, à en suivre tous les détails, à en tirer toutes les conséquences, les notions qu'il acquiert sur le fait observé deviennent plus nettes, plus

(1) Lorsque, le 9 mai 1876, une mort rapide vint enlever M. Buignet à ses travaux, l'ouvrage que nous publions aujourd'hui était complétement terminé. M. Buignet avait revu lui-même et corrigé les épreuves des quarante premières manipulations; il avait écrit les dernières, celles relatives à la photographie, qu'il était prêt à livrer à l'imprimeur; il avait préparé les problèmes, les tableaux et une préface, en un mot, le livre dans son intégrité.

On a pensé qu'il fallait donner le travail de M. Buignet, tel qu'il l'avait laissé. Il ne restait donc plus qu'à surveiller l'impression de la fin du livre. Un professeur de l'École de pharmacie, M. Riche, plein de sollicitude pour la mémoire de son collègue et ami, a bien voulu réclamer cette tâche ingrate et apporter à ce dernier travail le concours de son dévouement et de ses lumières. (*Note des éditeurs.*)

précises; et on ne peut méconnaître qu'elles laissent dans son esprit une empreinte plus solide et plus durable.

Parmi les grands établissements d'instruction publique, l'École supérieure de Pharmacie de Paris est un de ceux où l'enseignement pratique a été le plus anciennement appliqué. Déjà, dès l'année 1830 (1), plus de quarante élèves étaient admis à manipuler dans cette école; et depuis lors le succès qu'elle a obtenu dans cette voie sous la vive impulsion de son directeur, M. Bussy, n'a fait qu'étendre et développer les bienfaits qu'elle en avait déjà recueillis.

La chimie toutefois a longtemps formé le sujet exclusif de ces manipulations. C'est en 1855 seulement que M. Robiquet, alors professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris, organisa les premières manipulations de physique. M. Jules Régnauld, nommé professeur en 1858, continua, en la développant, la tradition laissée par M. Robiquet; et lorsque je fus chargé moi-même de l'enseignement en 1861, je crus devoir donner une importance toute nouvelle à une institution que je considérais comme étant de première utilité pour les élèves.

Ce n'était pas sans une certaine inquiétude que l'École consentait à mettre entre des mains novices et complétement inexpérimentées des appareils de précision dont le prix est toujours très-élevé et dont le maniement exige souvent les précautions les plus minutieuses. Les premiers essais furent nécessairement empreints d'une certaine timidité; ils portèrent d'abord sur un petit nombre d'élèves et sur un petit nombre de mani-

(1) Depuis quelques années, l'enseignement pratique a pris, en France, un très-grand développement. Au Muséum, au Collége de France, à la Sorbonne, à la Faculté de Médecine, partout se sont élevés des laboratoires de hautes-études ou d'enseignement qui sont destinés, soit à vulgariser la science, soit à en favoriser le progrès. Mais il ne faut pas oublier que l'École supérieure de Pharmacie de Paris marchait déjà dans cette voie depuis plus de trente ans.

pulations. Mais bientôt la marche devint plus régulière et mieux assurée, et l'enseignement pratique de la physique acquit un développement si rapide que, dans les dernières années, plus de cent élèves y prirent part.

Il est à peine nécessaire de faire ressortir les avantages que ces manipulations peuvent offrir au pharmacien. Un des points les plus importants pour lui est de constater l'identité des corps, de s'assurer de leur pureté, d'analyser et de reconnaître les mélanges frauduleux dont ils peuvent être l'objet ; d'apprécier enfin les altérations que le temps ou les circonstances peuvent apporter dans leur nature propre. De pareilles questions peuvent être résolues dans la plupart des cas par les procédés de la physique comme par ceux de la chimie; et cependant c'est presque exclusivement à cette dernière science que le pharmacien s'est jusqu'ici adressé pour en obtenir la solution. C'est qu'en effet la chimie se contente ordinairement d'appareils simples et peu nombreux, et n'oblige pas à l'emploi des formules algébriques que comportent avec eux la plupart des procédés physiques.

Cette dernière difficulté n'existe plus aujourd'hui. En même temps que la physique a simplifié ses méthodes, le pharmacien a élevé graduellement le niveau de ses connaissances et s'est rendu familiers les calculs que les procédés nouveaux rendent encore nécessaires. Le moment est donc venu pour lui de puiser largement à cette nouvelle source. La physique offre, d'ailleurs, cet immense avantage de ne modifier ni la constitution intime, ni même les caractères extérieurs des corps qu'elle examine ; de telle sorte que, quand elle a épuisé sur eux tous les moyens d'action dont elle dispose, elle peut les présenter purs et inaltérés à l'action des forces chimiques qui s'exercent à leur tour, mais dont le premier effet est de les désorganiser et de les détruire.

Les manipulations que l'on peut emprunter au domaine de

la physique sont nombreuses et variées. Mais dans un cours qui s'adresse particulièrement à des pharmaciens, il ne doit être question que de celles qui leur sont d'une utilité immédiate et dont ils peuvent tirer des avantages dans l'exercice de leur profession. Le résumé que je présente dans cet ouvrage renferme quarante-trois manipulations relatives : 1° aux *propriétés générales de la matière;* 2° à la *chaleur;* 3° à l'*électricité;* 4° à la *lumière.* Depuis qu'elles s'exécutent sous mes yeux, j'ai pu me convaincre qu'elles réalisent les applications les plus importantes et les plus utiles que la physique puisse offrir à la pharmacie; c'est cette conviction, jointe aux sollicitations d'un grand nombre de personnes, qui m'a décidé à publier ces notes que je n'avais d'abord rédigées que pour me servir de guide dans mes leçons de physique expérimentale.

Les douze premières manipulations sont consacrées aux *propriétés générales de la matière.* L'élève apprend à déterminer avec exactitude la densité des différents corps solides, liquides, gazeux. En ce qui concerne les premiers, il met en pratique les procédés très-divers qui s'y rapportent, suivant qu'ils sont imperméables à l'eau comme le soufre, solubles comme le sucre, poreux comme la craie, ou qu'étant de nature organique comme l'amidon et les poudres végétales, ils ne peuvent supporter l'immersion dans aucun liquide. Cette étude pratique des densités se trouve complétée par la construction des diverses espèces d'aréomètres et de densimètres qui sont d'un usage si fréquent dans les pharmacies. L'élève acquiert ainsi des notions précises sur le jeu des instruments, et surtout sur le sens réel qu'il convient d'attacher à leurs indications. La détermination des densités de vapeur nécessitant une connaissance exacte de la pression atmosphérique, nous avons consacré une manipulation tout entière à l'*observation du baromètre*, en indiquant avec détails toutes les corrections que

comporte la mesure des hauteurs. Six de ces manipulations sont relatives à la *mesure des volumes de gaz*, au *dosage de l'acide carbonique* dans les eaux minérales par le procédé du vide et à la *densité des vapeurs*.

Les onze manipulations qui suivent se rapportent à la *chaleur*. Les étudiants apprennent à construire et à graduer eux-mêmes les thermomètres à mercure et à alcool. Ils déterminent le point de fusion de divers solides et le point d'ébullition de divers liquides. Ils opèrent des mesures de chaleurs spécifiques, de coefficients de dilatation, de pouvoirs diathermanes, et apprennent à tirer parti de ces mesures dans les questions très-diverses qui peuvent se présenter à leur examen. La détermination de l'état hygrométrique de l'air, la fabrication de la glace par l'appareil de M. Carré, l'évaluation de la richesse alcoolique des vins complètent l'ensemble des opérations qui composent cette seconde série.

Six manipulations seulement sont relatives à l'*électricité*. Quoique cette partie ait fait, dans ces derniers temps surtout, des progrès considérables, on doit reconnaître que les applications qu'elle peut fournir à la pharmacie proprement dite sont encore très-limitées. L'essai de la pureté des huiles d'après leur conductibilité électrique, la vérification des lois de Faraday et les expériences qui se rattachent à la constitution chimique des composés salins; la préparation des métaux purs par voie électrolytique directe; les notions relatives à la galvanocaustique; enfin la pratique des procédés qui se rapportent à la galvanoplastie, à la dorure et à l'argenture : telles sont les opérations physiques que nous avons cru devoir emprunter au domaine de l'électricité. Nous y avons joint cependant la vérification des lois de la chute des corps au moyen de l'appareil à électro-aimants imaginé par M. Bourbouze, moins en vue de l'utilité immédiate que cette manipulation peut offrir aux élèves que des avantages qu'ils peuvent trouver dans la

pratique des détails opératoires que comporte cet ingénieux procédé.

Nous avons donné un grand développement aux applications de la *lumière*. Quatorze manipulations sont fondées sur les propriétés de cet agent dont le pharmacien tire aujourd'hui un parti si utile et si avantageux. Les essais photométriques, la mesure des angles des cristaux, celle des indices de réfraction dans les substances solides et liquides, l'emploi de cette dernière mesure dans certains cas d'analyse quantitative, forment une série d'opérations dont l'intérêt n'a pas besoin d'être démontré. Les observations microscopiques sont l'objet d'une manipulation très-importante dans laquelle l'élève s'exerce au maniement des diverses espèces de microscopes, à la mesure de leur grossissement et, comme conséquence, à la détermination du volume réel des petits objets soumis à son examen. Les globules du sang, les grains de fécule, les fragments les plus déliés de l'organisation animale et végétale sont ainsi observés dans les conditions les plus favorables de grossissement et de netteté. L'emploi de la chambre claire permet ensuite de les reproduire fidèlement et dans tous leurs détails.

Le pouvoir rotatoire, qui forme aujourd'hui un caractère si précieux pour la recherche et le dosage des substances qui en sont douées, ne pouvait être omis dans le programme des manipulations tirées de l'*optique*. A l'aide du polarimètre de Biot, l'élève apprend à déterminer le sens et l'énergie du pouvoir rotatoire dans un grand nombre de substances employées en pharmacie, telles que les *sucres*, les *huiles volatiles*, les *alcaloïdes*, le *sulfate de quinine*. En ce qui concerne les sucres, la question présente une telle importance qu'elle forme à elle seule le sujet de quatre manipulations distinctes dans lesquelles l'élève, à l'aide du saccharimètre de M. Soleil et des tables de Clerget, apprend à effectuer le dosage optique

des sucres dans la mélasse, dans l'urine des diabétiques, dans le miel, dans le lait.

Nous avons consacré également une manipulation à l'*analyse spectrale*, dont l'emploi s'est généralisé depuis la découverte de MM. Bunsen et Kirchhoff. Sans nous faire illusion sur les avantages que le pharmacien est appelé à retirer de cette méthode, nous avons pensé qu'il y aurait intérêt pour lui à se familiariser avec un appareil qui se recommande à la fois par la beauté des phénomènes qu'il met en évidence et par la sensibilité des résultats qu'il fournit.

Enfin nous avons complété les applications de l'optique par trois manipulations relatives à la *photographie* et aux divers procédés qui s'y rapportent. Il est utile, en effet, que le pharmacien sache tirer parti de cette merveilleuse découverte dans la reproduction sur verre ou sur papier des nombreux objets d'histoire naturelle ou autres qui se présentent journellement à son examen.

Tel est le programme que nous avons tracé pour les travaux pratiques de physique de l'École supérieure de Pharmacie de Paris. Nous n'avons pas la prétention d'avoir fait entrer dans ce programme toutes les opérations dont la physique peut fournir le sujet ; mais nous pensons, du moins, n'avoir omis aucune de celles qui touchent de plus près à l'art du pharmacien et à la mission scientifique qu'il est appelé à remplir dans l'exercice de sa profession.

Les détails quelquefois très-minutieux que nous avons donnés sur les procédés opératoires se trouvent complétés dans beaucoup de cas par l'indication du petit calcul auquel doivent être soumis les résultats de l'observation. Il arrive souvent, en effet, qu'après avoir obtenu des données d'une exactitude irréprochable, l'élève se trouve embarrassé sur l'usage qu'il en doit faire et sur le parti qu'il en doit tirer pour atteindre le but final de la manipulation.

C'est dans le même ordre d'idées que nous avons placé à la fin de l'ouvrage un recueil de problèmes empruntés au domaine de la physique expérimentale. En discutant l'énoncé de ces problèmes, l'élève pourra s'exercer au maniement des équations algébriques et acquérir assez d'habitude pour effectuer sans peine les petits calculs que comporte la solution des questions posées.

Enfin nous avons résumé, sous forme de tableaux placés également à la fin de l'ouvrage, tous les renseignements relatifs aux propriétés physiques des corps.

Henri BUIGNET.

MANIPULATIONS
DE PHYSIQUE

CHAPITRE PREMIER

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE LA MATIÈRE

SECTION PREMIÈRE

DENSITÉS; POIDS SPÉCIFIQUES

On désigne sous le nom de *densité* ou *poids spécifique* d'un corps (1) le rapport qui existe entre le poids de ce corps et le volume qu'il occupe.

Le poids d'un corps n'étant autre chose que la résultante de toutes les actions exercées par la pesanteur sur les molécules matérielles qui le composent, il est évident, si ce corps est homogène,

(1) On a coutume de considérer les mots *densité* et *poids spécifique* comme synonymes l'un de l'autre; cependant leur signification est en réalité distincte.

La densité n'exprime pas autre chose que la quantité de matière ou le nombre de molécules matérielles contenues sous l'unité de volume, tandis que le poids spécifique exprime la résultante de toutes les actions que la pesanteur exerce sur ces mêmes molécules. Il suit de là que, tandis que pour un corps de même masse et de même température, la densité demeure invariable à toutes les latitudes, le poids spécifique, au contraire, varie comme la pesanteur elle-même, augmentant à mesure que le corps se rapproche des pôles, et diminuant à mesure qu'il se rapproche de l'équateur.

Dans la pratique des opérations, on ne tient pas compte de ces différences, et on se sert indistinctement des mots *densité* et *poids spécifique* pour exprimer une seule et même chose, savoir le rapport qui existe entre le poids d'un corps et le volume qu'il occupe.

ou, en d'autres termes, si ses molécules sont partout uniformément et symétriquement espacées, que l'action de la pesanteur est proportionnelle à l'espace occupé par les molécules, ou, ce qui est la même chose, au volume occupé par le corps.

D'après cela, si D représente le poids du corps sous le volume d'un centimètre cube, le poids P de ce même corps sous le volume de V centimètres cubes sera donné par la proportion D : P :: 1 : V, d'où l'on tirera l'équation simple : $P = VD$.

Telle est la formule fondamentale (1) qui lie entre eux le poids, le volume et la densité d'un corps. Elle nous montre, quand on la considère dans un même corps : 1° que le poids est égal au volume multiplié par la densité; 2° que la densité est égale au poids divisé par le volume; 3° que le volume est égal au poids divisé par la densité.

Considérée dans deux corps qui ont un élément commun, cette même formule nous montre : 1° qu'à égalité de volume, les densités sont proportionnelles aux poids; 2° qu'à égalité de poids, les volumes sont en raison inverse des densités; 3° qu'à égalité de densité, les poids sont proportionnels aux volumes.

Le gramme étant le poids d'un centimètre cube d'eau distillée prise à son maximum de densité, on peut dire, en modifiant les termes de la définition précédente, que la densité d'un corps, au moins lorsqu'il s'agit de corps solides ou liquides, est le rapport qui existe entre le poids d'un centimètre cube de ce corps et le poids d'un centimètre cube d'eau distillée à + 4°. Et comme on ne change pas un rapport en multipliant ses deux termes par un même nombre, on peut encore rendre l'énoncé plus général et dire : la densité d'un corps solide ou liquide est le rapport qui existe entre le poids de ce corps et le poids d'un égal volume d'eau distillée à + 4°.

Il est à remarquer que cette densité varie pour une même substance selon la température à laquelle elle se trouve. En augmentant le volume de cette substance sans changer son poids, la chaleur à nécessairement pour effet de la rendre de moins en

(1) Il ne faut pas perdre de vue que, dans cette formule, les valeurs de P et de V doivent être exprimées en unités correspondantes, et qu'ainsi V doit exprimer des centimètres cubes ou des décimètres cubes, suivant que P représente des grammes ou des kilogrammes.

moins dense. Aussi est-il indispensable, quand on fait une détermination de densité, d'indiquer très-exactement la température pour laquelle elle a été obtenue.

Lorsque, dans le langage ordinaire, on se borne à énoncer la densité d'un corps sans indication de température, on sous-entend que le corps est pris à 0°, et l'eau distillée à + 4°. Ainsi, dire que le mercure a une densité de 13,596, c'est dire qu'un centimètre cube de mercure à 0° pèse 13gr,596, alors qu'un centimètre cube d'eau distillée à + 4° pèse 1 gr.

La détermination des densités est, sans contredit, l'une des opérations les plus utiles dont la physique puisse fournir le sujet. Comme il n'existe pas deux corps qui aient exactement la même densité, et que les différences qui existent à ce point de vue surpassent toujours de beaucoup les erreurs que comportent les procédés suivis, il en résulte que le pharmacien trouve dans l'observation de ce caractère un moyen précieux, non-seulement de vérifier la pureté des substances qu'il emploie, mais encore de résoudre un grand nombre de questions dans lesquelles la densité intervient comme élément essentiel. Nous verrons, dans le recueil de problèmes, sous quelle variété de forme elle se présente à l'étude du pharmacien, et combien les notions qui s'y rapportent peuvent être utiles dans les cas très-nombreux et souvent très-délicats qui sont soumis à son examen.

La densité des solides et des liquides se rapporte toujours à celle de l'eau à + 4° prise comme terme de comparaison. Mais les procédés à l'aide desquels on la détermine varient essentiellement suivant la nature et l'état physique des corps matériels sur lesquels on opère. L'importance qui s'attache à l'étude de ces procédés nous a décidé à lui consacrer les quatre premières manipulations. Chacune d'elles comprendra une nature de corps parfaitement distincte, et correspondra, par conséquent, à des procédés opératoires spéciaux et nettement déterminés.

PREMIÈRE MANIPULATION

Déterminer la densité des corps solides qui peuvent supporter l'immersion dans l'eau.

Par corps solides pouvant supporter l'immersion dans l'eau nous entendons désigner ceux qui, au contact de ce liquide, n'éprouvent aucune espèce d'altération, ni dans leurs propriétés physiques, ni dans leurs propriétés chimiques. Cette définition exclut nécessairement :

1° Tous les corps qui décomposent l'eau à froid, comme le potassium, le sodium, etc.;

2° Tous ceux que l'eau dissout en totalité ou en partie, comme le sucre, la gomme, la plupart des sels cristallisés ;

3° Tous ceux enfin qui, n'étant, en apparence, ni décomposés, ni dissous, éprouvent cependant au contact de l'eau une modification de forme ou de volume, comme l'amidon, les graines végétales, un grand nombre de substances organiques ou organisées.

Les corps solides que nous avons choisis comme se prêtant le mieux à cette première manipulation sont le *soufre*, l'*étain*, le *spath d'Islande*, la *cire*. La détermination de leur densité est obtenue par trois procédés différents qui comportent trois appareils distincts, savoir : 1° la balance hydrostatique ; 2° le flacon à densité ; 3° l'aréomètre de Nicholson.

§ 1. — Procédé de la balance hydrostatique.

Description de l'appareil. — La balance hydrostatique (fig. 1) tire son nom de l'usage auquel elle est destinée. Elle se distingue de la balance ordinaire par une disposition particulière qui permet de peser les corps solides dans l'eau ou dans tout autre liquide.

La colonne en laiton qui sert de support à l'instrument est creusée suivant son axe de manière à donner passage à une tige dentée en forme de crémaillère *a*. Celle-ci peut se mouvoir à l'aide d'un pignon *p*, et elle entraîne dans son mouvement le fléau et les deux bassins qu'il supporte. A la face inférieure de ces deux

bassins se trouvent de petits crochets auxquels on suspend les corps solides que l'on veut soumettre à l'expérience. Lorsque par le mouvement du pignon, les corps ainsi suspendus ont été portés à la hauteur convenable, un ressort r arrête la crémaillère et la fixe dans une position invariable, en sorte qu'on a tout le temps nécessaire pour pratiquer l'opération de la pesée. Lorsque ensuite on veut abaisser le fléau, on presse sur l'extrémité inférieure du cliquet r de manière à faire fléchir son ressort et l'extrémité supérieure, en s'écartant des dents de la tige, permet à celle-ci de descendre librement.



FIG. 1. — Balance hydrostatique.

La balance hydrostatique présente, en outre, deux fourchettes BA et DC. La première, qui est fixée à la partie supérieure de la crémaillère et qui la suit dans ses mouvements, a pour objet de limiter l'amplitude des oscillations et de s'opposer au mouvement de bascule du fléau; la seconde, qui tient à la colonne elle-même,

est destinée à recevoir le fléau quand on fait descendre la crémaillère, et à ménager ainsi l'arête du couteau central qu'un frottement continu ne manquerait pas d'émousser.

Cette balance est d'ailleurs bien établie, et quoiqu'elle n'atteigne pas la sensibilité des balances de précision, elle fournit des données dont l'exactitude suffit dans la plupart des cas.

Mode opératoire. — La détermination de la densité des corps solides au moyen de la balance hydrostatique comprend les opérations suivantes :

1° Régler la balance au moyen des vis calantes et du fil à plomb dont elle est pourvue; vérifier successivement la condition de justesse et le degré de sensibilité ;

2° Suspendre à l'un des plateaux le corps solide qu'il s'agit de peser (fig. 2), et mettre dans l'autre plateau les poids marqués nécessaires pour rétablir l'équilibre. On a ainsi le poids p du corps solide pesé dans l'air (1);

3° Placer au-dessous du corps solide librement suspendu et parfaitement équilibré un vase contenant de l'eau distillée à la température ambiante t. Abaisser la crémaillère de la balance de manière à déterminer l'immersion complète, comme le représente la figure 3.

L'équilibre est à l'instant même rompu à cause de la poussée que subit le corps solide. Placer alors dans le bassin auquel celui-ci est suspendu le nombre de grammes et la fraction de grammes nécessaires pour rétablir l'horizontalité du fléau. D'après le principe d'Archimède, ce nombre de grammes p' représente la perte de poids résultant de l'immersion; mais il représente aussi, d'après le même principe, le poids de l'eau déplacée, ou, ce qui est la même chose, le poids d'un volume d'eau précisément égal au volume du corps plongé. Si donc on a :

D'une part, le poids p du corps solide dans l'air;

D'autre part, le poids p' d'un égal volume d'eau ;

(1) Au lieu d'établir l'équilibre au moyen de poids marqués, on pourrait l'établir à l'aide de simple grenaille. En enlevant ensuite le corps solide, et le remplaçant par le nombre de grammes qui correspond au même équilibre, on aurait le poids p avec l'exactitude de la double pesée.

La densité d du corps solide est donnée par l'expression simple :

$$d = \frac{p}{p'}$$

Il est à remarquer, toutefois, que le symbole p' ne représente le volume de l'eau déplacée, et par suite le volume du corps soumis à l'expérience, qu'autant que la température ambiante t est égale à $+ 4°$. En effet, c'est à $+ 4°$ seulement qu'un gramme d'eau correspond à un centimètre cube, et que la valeur p' peut être prise comme exprimant indifféremment le volume ou le poids de l'eau déplacée. Pour toute autre température il y a une correction à faire, et voici la base de cette correction.

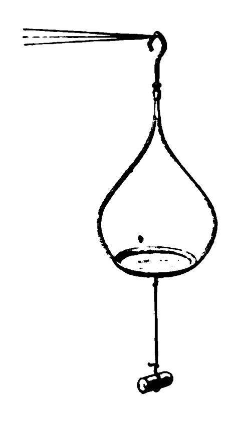


FIG. 2. — Disposition pour peser le corps solide dans l'air.



FIG. 3. — Disposition pour peser le corps solide dans l'eau.

En appliquant au cas actuel la formule fondamentale $P = VD$, on voit que le volume de liquide déplacé, quel qu'il soit, est toujours égal à son poids divisé par sa densité. Si donc on connaît la densité δ que possède l'eau à la température t, on connaît, par cela même et très-facilement, le volume auquel correspond le poids p', puisqu'on peut poser $V = \frac{p'}{\delta}$. La substitution de cette nouvelle valeur à la précédente donne pour la densité corrigée :

$$d = \frac{p}{\frac{p'}{\delta}} = \frac{p}{p'} \cdot \delta$$

δ représente, ainsi que nous l'avons dit, la densité que possède

l'eau à la température *t* de l'observation. Cette densité a été déterminée avec soin pour toutes les températures comprises entre — 9° et + 100°. Il suffit donc de consulter les tables pour en connaître la valeur.

Données d'une expérience pratiquée sur le soufre par le procédé de la balance hydrostatique.

Soient :

p.....	Poids du soufre dans l'air..........	115 gr, 13
p'.....	Perte de poids dans l'eau..........	58 gr, 03
d.....	Densité de l'eau distillée à la température de 11°,5, qui est celle de l'expérience....................	0,9996

On a, d'après les indications qui précèdent :

$$d = \frac{p}{p'} \delta = \frac{115 \text{ gr}, 13}{58 \text{ gr}, 03} \times 0{,}9996 = 1{,}983$$

L'échantillon de soufre soumis à l'expérience possède donc à la température de + 11°,5 une densité représentée par 1,983.

La correction relative à la température de l'eau distillée dans laquelle plonge le soufre n'a pas ici une grande importance, et on peut même dire qu'elle pourrait être supprimée sans inconvénient. Les balances hydrostatiques, même les mieux construites, n'ont pas en général une très-grande sensibilité, et dès que le corps suspendu au plateau de la balance est plongé dans le liquide placé au-dessous de lui, cette sensibilité se trouve encore réduite dans un très-grand rapport. C'est qu'en effet le frottement que le liquide exerce contre la paroi du corps solide produit toujours une résistance plus ou moins grande qui annule dans une certaine mesure l'action régulière de la pesanteur. Si, d'ailleurs, on vient à porter son attention sur les données de l'expérience, on voit que les deux pesées du soufre dans l'air et dans l'eau ne sont exprimées qu'avec la précision du centigramme. Or, en exagérant les limites entre lesquelles peut varier la température de l'eau, et par suite la valeur de δ, on reconnaît que l'influence exercée par cette cause porte sur la troisième décimale seulement, c'est-à-dire sur le chiffre des milligrammes. Il n'y a donc aucune confiance à accorder à cette troisième décimale, puisque les pesées directes n'ont pas contribué à l'établir. On peut remarquer, en outre, que la correction, pratiquée comme il vient d'être dit, a très-peu d'importance par elle-même ; car, en n'en tenant aucun compte dans l'expérience dont nous reproduisons ici les données, on arrive, pour la densité du soufre, au chiffre 1,984, très-voisin de celui qui représente le résultat corrigé.

Ainsi, dans ce procédé qui comporte l'emploi de la balance hydrostatique, la correction relative à la température de l'eau dans

laquelle le solide est plongé est tout à la fois insignifiante et incertaine.

Cas d'un solide moins dense que l'eau. — Parmi les corps qui peuvent supporter l'immersion dans l'eau, il en est qui sont spécifiquement plus légers que ce liquide, et qui, par conséquent, flottent à sa surface au lieu de plonger dans sa masse. La cire, le blanc de baleine, un grand nombre de corps gras ou résineux sont particulièrement dans ce cas. On peut, néanmoins, obtenir leur densité par le procédé de la balance hydrostatique ; mais le mode opératoire doit être modifié ainsi qu'il suit :

1° Suspendre à l'un des bassins de la balance une petite masse métallique en forme de disque, munie d'un crochet ou d'une pointe à sa partie inférieure (1) ; la faire plonger dans l'eau (fig. 4), et lui faire équilibre avec de la grenaille ;

2° Placer dans le bassin au-dessous duquel est suspendue cette masse métallique un fragment *c* de la substance dont il s'agit de déterminer la densité (fig. 5), et l'équilibrer au moyen de poids marqués placés dans l'autre bassin. On a ainsi le poids p dans l'air ;

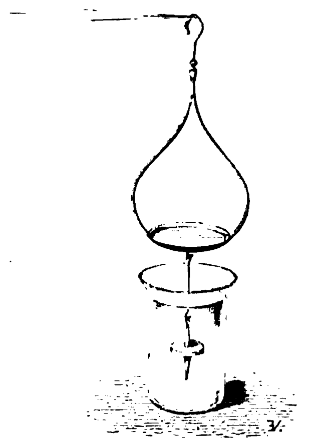


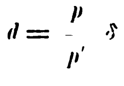
Fig. 4. — Disposition de la balance hydrostatique, lorsqu'il s'agit de corps solides plus légers que l'eau.

3° Enlever la substance du bassin, et la fixer à la pointe métallique du disque de manière à la forcer à plonger complétement dans l'eau (fig. 6). Détacher ensuite les petites bulles d'air qui adhèrent à sa surface, et noter la perte de poids p' qu'elle a éprouvée par le seul fait de son immersion. Comme elle est moins dense que l'eau, p' est supérieur à p ;

4° Noter la température t que possède l'eau au moment de l'immersion.

(1) Le poids de cette petite masse doit être tel que, lorsqu'elle fait corps avec la substance à essayer, l'ensemble constitue un système plus dense que l'eau.

La formule qui donne la densité d de la substance examinée est, comme précédemment :



$$d = \frac{p}{p'}\,\delta$$



Fig. 5. — Corps solide plus léger que l'eau, pesé dans l'air.



Fig. 6. — Corps solide plus léger que l'eau, pesé dans l'eau.

Données d'une expérience sur la cire.

Soient :

p.....	Poids de la cire dans l'air..............	31 gr, 53
p'.....	Perte de poids dans l'eau, ou poids d'un volume d'eau égal à celui de la cire...	32 gr, 58
δ.....	Densité de l'eau distillée à la température de + 12°, qui est celle de l'expérience.	0,9995

On a, d'après les indications ordinaires :

$$d = \frac{p}{p'}\,\delta = \frac{31\text{ gr}, 53}{32\text{ gr}, 58} \times 0,9995 = 0,967$$

La détermination de la densité de la cire a un intérêt évident. On a observé, en effet, que la densité de la cire d'abeilles ne varie guère qu'entre 0,966 et 0,969, tandis que celle que présente un mélange de cette cire avec la cire végétale est toujours supérieure à 0,970, et atteint quelquefois 0,990 (Roussin, *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, XI, 416). Il faut, bien entendu, un essai chimique complémentaire pour le cas où la cire d'abeilles serait mêlée à la fois de cire végétale qui augmente sa densité et de suif qui la diminue. Cet essai consisterait à traiter la cire suspecte par une lessive de potasse au dixième, portée à l'ébullition, et à étudier les produits de la saponification.

§ 2. — Procédé du flacon.

Description des appareils. Le procédé du flacon est le meilleur que l'on puisse employer dans la manipulation actuelle. C'est celui qui donne avec le plus de précision les deux poids p et p' dont le rapport conduit à la solution cherchée. La pratique de ce procédé comporte l'emploi d'un *flacon à densité* et d'une *balance de précision*.

Flacon à densité. — Les flacons destinés à la mesure de la densité dans les corps solides sont en verre mince et de formes très-variées. L'indication générale qu'ils doivent remplir est d'intercepter une quantité de liquide qui soit toujours la même dans les mêmes conditions.

Le flacon à densité (fig. 7) a l'avantage de servir à la fois pour la densité des solides et pour celle des liquides. Il comprend trois pièces distinctes s'ajustant hermétiquement les unes sur les autres.

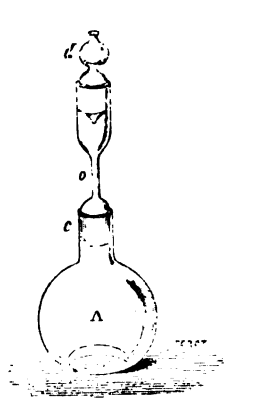


Fig. 7. — Flacon à densité pour les corps solides.

En A est le ballon à densité proprement dit, ayant une capacité de 50 à 60 cent. cub. Le col c de ce ballon, assez large pour permettre l'introduction du corps solide réduit en fragments, est usé à l'émeri avec le plus grand soin. La seconde pièce qui sert de bouchon à la première, et qui s'y adapte hermétiquement en c, représente deux tubes creux cylindriques reliés l'un à l'autre par une partie étroite qui est marquée en o d'un trait de repère fixe. Quant à la troisième pièce figurée en d, elle consiste en un simple bouchon à l'émeri qui s'adapte exactement à la partie supérieure de la seconde pièce, et qui sert ainsi d'obturateur pour l'appareil tout entier.

Lorsque après avoir rempli d'eau distillée le ballon A jusqu'au ras du col, on vient à y adapter la seconde pièce, l'eau déplacée s'élève dans le premier cylindre, traverse le canal étroit, et se rend dans le second cylindre qu'elle remplit partiellement. A l'aide d'une pipette on enlève tout le liquide qui excède le trait de repère o, et

après avoir essuyé avec un papier à filtre la paroi intérieure du tube, on adapte le bouchon *d*. On a ainsi un moyen certain d'intercepter un volume d'eau qui est toujours le même pour la même température.

Balance de précision. — On appelle balances de précision les balances qui oscillent sous de très-petits excès de poids, même alors que leurs plateaux supportent des charges considérables. Elles doi-

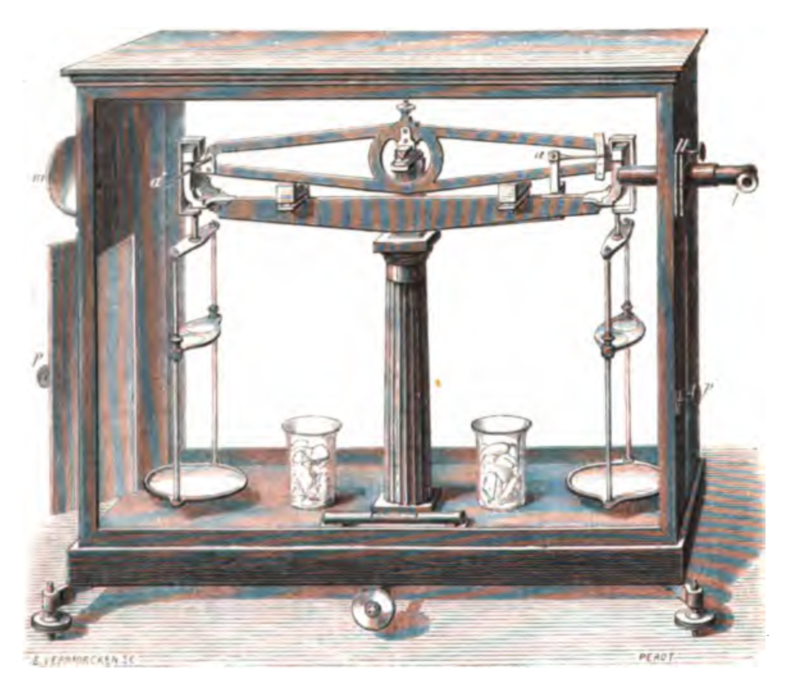


FIG. 8. — Balance de précision de Gambey.

vent donc réunir les meilleures conditions de solidité et surtout de sensibilité (1).

La balance dont nous présentons ici le dessin (fig. 8), et qui existe dans le cabinet de physique de l'École supérieure de phar-

(1) Les principales conditions de sensibilité sont comprises dans la formule bien connue : $\tang \alpha = \frac{pl}{\pi \delta}$. Il résulte de cette formule que la sensibilité de la balance croît proportionnellement au petit excès de poids qui la fait fléchir, et à la longueur des bras du fléau ; tandis qu'au contraire elle est en raison inverse du poids du fléau, et de la distance qui sépare son centre de gravité du point de suspension central.

macie de Paris, a été construite avec un soin extrême par Gambey. Elle permet d'apprécier un dixième de milligramme, et même une fraction plus petite encore, sous la charge totale de 1 kilogramme. Comme toutes les balances de précision, elle est recouverte d'une cage de verre qui la préserve de la poussière et de l'humidité, en même temps qu'elle garantit le fléau et les bassins contre l'agitation de l'air extérieur pendant les pesées. Deux petits vases contenant de la chaux vive maintiennent l'air à l'état de siccité. Trois vis calantes et un niveau à bulle d'air permettent d'assurer toujours et très-exactement la verticalité de la colonne.

Nous n'entrerons pas dans tous les détails de la construction de cette balance qui se recommande surtout par la parfaite harmonie des pièces qui la composent. Voici toutefois quelques dispositions qui la caractérisent spécialement au point de vue de l'emploi.

1° La glace antérieure de la cage de verre reste constamment fermée, et les pesées s'effectuent au moyen des deux portes latérales *p p'* qui permettent de communiquer avec les bassins, et par suite, d'ajouter ou de retirer les poids nécessaires.

2° Pour apprécier l'équilibre horizontal du fléau, on a deux moyens :

Le premier consiste dans l'observation directe de l'aiguille figurée en *a*, et des divisions qu'elle parcourt sur le petit cadran qui correspond à son extrémité. L'aiguille est fixe, et tient à la traverse horizontale supportée par la colonne. Le petit cadran est au contraire mobile, car il fait partie du fléau dont il suit tous les mouvements. L'horizontalité s'apprécie par la coïncidence de la pointe de l'aiguille avec le zéro du cadran.

L'autre moyen, beaucoup plus sensible encore d'apprécier l'horizontalité du fléau, a le défaut, peut-être, d'être un peu compliqué, et de rendre les pesées très-longues ; mais il permet d'obtenir une très-grande précision dans tous les cas où celle-ci peut être exigée. Une aiguille horizontale *a'* placée à l'extrémité gauche du fléau se meut avec lui, et passe successivement au-dessus et au-dessous de l'axe horizontal d'une petite lunette *l*. Un miroir articulé *m*, que l'on peut diriger à volonté vers un nuage blanc vivement éclairé, est disposé de telle sorte que la lumière qu'il réfléchit soit projetée sur un petit micromètre placé dans l'intérieur de cette lunette, au foyer conjugué par rapport à *a'*. Il suit de là

qu'en appliquant l'œil en l on voit très-distinctement la pointe mobile a' qui s'élève ou s'abaisse en suivant tous les mouvements du fléau, et les divisions du micromètre fixe que la pointe parcourt successivement et avec régularité. Sans attendre que l'axe de cette pointe coïncide d'une manière exacte avec le zéro du micromètre, on peut compter le nombre de divisions qui, pour une seule oscillation du fléau, exprime comparativement l'écart au-dessus et au-dessous du zéro du micromètre : l'horizontalité existe quand l'écart est sensiblement le même de part et d'autre.

Mode opératoire. — La détermination de la densité des solides par le procédé du flacon comprend les opérations suivantes :

1° Régler la position de la balance ; assurer la verticalité de sa colonne au moyen des vis calantes et du niveau à bulle d'air ; vérifier le degré de sa sensibilité ;

2° Mettre ensemble et à côté l'un de l'autre dans le même bassin : d'abord, le flacon à densité rempli jusqu'au trait d'eau distillée à la température ambiante t ; puis le corps solide réduit préalablement en fragments assez petits pour pouvoir pénétrer dans l'intérieur du flacon (fig. 9). Équilibrer tout le système au moyen de fine grenaille placée dans l'autre bassin ;

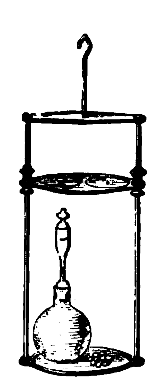


Fig. 9. — Méthode du flacon. Corps solide pesé dans l'air.

3° Enlever le corps solide et mettre à sa place les poids marqués qui correspondent au même équilibre : on a ainsi le poids p du corps solide dans l'air avec l'exactitude de la double pesée ;

4° Déboucher le flacon et y introduire un à un tous les fragments du corps solide que l'on a pesé. Ceux-ci déplacent nécessairement un volume d'eau égal à leur volume propre. On a soin qu'aucune partie d'air ne reste adhérente entre le corps solide et l'eau (1) ; et le flacon étant

(1) Il est très-difficile d'expulser la totalité de l'air qui se trouve adhérent à la surface des corps solides. Lorsque ces corps sont plongés dans l'eau, et qu'on agite à plusieurs reprises le flacon qui les contient, il semble que toute trace de gaz doive disparaître, et que le liquide seul doive mouiller leur surface. L'expérience montre

rempli, comme précédemment, d'eau distillée jusqu'au trait, on le place de nouveau dans le plateau de la balance (fig. 10).

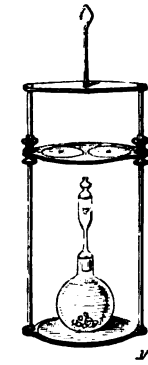


Fig. 10. — Méthode du flacon. Poids de l'eau déplacée.

L'équilibre n'a plus lieu, et il faut mettre à côté du flacon un poids p' pour le rétablir. Or ce poids p' représente le poids de l'eau expulsée par le corps, c'est-à-dire le poids d'un volume d'eau égal à celui du corps. Seulement ce volume d'eau étant à la température t au lieu d'être à $+ 4°$, il faut faire subir au poids p' la correction ordinaire en le divisant par δ.

La densité d du corps solide est alors donnée par la formule très-simple :

$$d = \frac{p}{\frac{p'}{\delta}} = \frac{p}{p'}\,\delta$$

Et il faut comprendre que cette densité se rapporte à la température de l'observation.

Données d'une expérience pratiquée sur l'étain par la méthode du flacon.

Soient :

p.....	Poids de l'étain dans l'air..............	70 gr, 056
p'.....	Poids de l'eau déplacée................	9 gr, 743
δ.....	Densité de l'eau distillée à la température de 11°,5, qui est celle de l'expérience..	0,9996

On a, d'après les indications qui précèdent :

$$d = \frac{p}{p'}\,\delta = \frac{70 \text{ gr}, 056}{9 \text{ gr}, 743} \times 0{,}9996 = 7{,}187$$

La densité 7,290 que la plupart des traités de chimie attribuent à l'étain

cependant qu'il n'en est rien. Aussi, dans les expériences où l'on cherche une certaine précision, est-on obligé de porter le flacon sous le récipient de la machine pneumatique. Dès les premiers coups de piston on voit la surface du corps solide se recouvrir de bulles gazeuses qui grossissent peu à peu, et qui se dégagent en sillonnant la masse liquide lorsque la pression est suffisamment diminuée. L'influence de cet air sur le résultat de l'opération est si grande dans certains cas, que, faute d'en tenir compte, l'expérimentateur peut se trouver conduit à considérer comme spécifiquement plus légers que l'eau des corps qui sont en réalité cinq ou six fois plus denses que ce liquide.

appartient au métal fondu et amorphe, tandis que l'échantillon auquel se rapportent les données de l'expérience actuelle offrait au contraire une texture fibreuse et manifestement cristalline. C'est par cette cause qu'il convient d'expliquer la différence assez considérable qui existe entre les deux déterminations.

Il est à remarquer qu'ici, les pesées étant faites à l'aide d'une balance de précision sensible au milligramme, la correction relative à la température de l'eau présente le caractère de certitude qu'elle doit en effet présenter. Le chiffre 7,187 qui correspond au résultat corrigé est certainement plus exact que le chiffre 7,190 qu'on eût obtenu en supprimant la correction dont il s'agit.

§ 3. — Procédé de l'aréomètre de Nicholson

Description. — L'aréomètre de Nicholson (fig. 11) est un flotteur à volume constant et à poids variable, à l'aide duquel on peut obtenir facilement et sans balance la densité des corps solides qui peuvent supporter l'immersion dans l'eau. Il se compose d'un cylindre creux en laiton B portant à sa partie inférieure un cône C que l'on a rempli de plomb, afin de lester l'appareil et de le forcer à se tenir vertical. A la partie supérieure du cylindre creux se trouve une tige grêle portant un trait de repère *o*, et surmontée elle-même d'un plateau A destiné à recevoir des poids.

A
o
B
C

Fig. 11.—Aréomètre de Nicholson.

Mode opératoire. — Pour expérimenter avec cet instrument, voici la marche qu'il convient de suivre :

1° Plonger l'aréomètre dans l'eau distillée à la température ambiante t, et noter le poids p qu'il est nécessaire de mettre dans la capsule supérieure pour déterminer l'affleurement au point o marqué sur la tige (fig. 12) ;

2° Enlever le poids de la capsule supérieure. Mettre à sa place le corps solide dont on veut prendre la densité, et dont le poids doit être inférieur à p. Noter le poids complémentaire p' qu'il faut mettre à côté de lui pour rétablir l'affleurement (fig. 13).

$p - p'$ exprime le poids du corps dans l'air ;

3° Transporter le corps solide, de la capsule supérieure qui flotte dans l'air, dans la capsule inférieure qui plonge dans l'eau.



Fig. 12. — Aréomètre de Nicholson simplement équilibré dans l'eau.

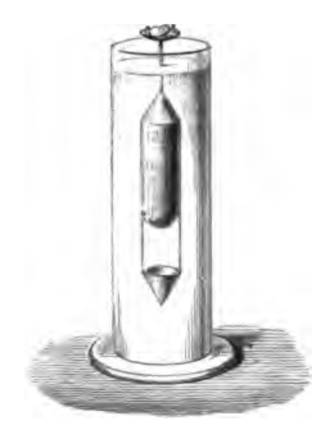


Fig. 13. — Aréomètre de Nicholson disposé pour donner le poids du corps dans l'air.

L'affleurement n'a plus lieu, bien que le poids total de l'instrument n'ait pas changé. Noter alors le poids p'' qu'il faut ajouter dans la capsule supérieure pour rétablir une troisième fois l'affleurement au trait (fig. 14).



Fig. 14. — Aréomètre de Nicholson disposé pour donner la perte de poids dans l'eau.

D'après le principe d'Archimède, p'' exprime le poids d'un volume d'eau égal à celui du corps mis en expérience. Seulement ce volume d'eau étant à t au lieu d'être à $+ 4°$, le poids p'' auquel il correspond doit subir la correction que nous avons indiquée précédemment, et qui consiste à diviser sa valeur par δ. La formule qui donne la densité d du corps solide par ce procédé est alors :

$$d = \frac{p - p'}{\frac{p''}{\delta}} = \frac{p - p'}{p''} \delta,$$

et d exprime la densité que le corps solide possède à la température t.

Données d'une expérience pratiquée sur le spath d'Islande par le procédé de l'aréomètre de Nicholson.

Soient :

$p - p'$.	Poids du spath dans l'air................	42gr,18
p''.....	Perte de poids dans l'eau................	15gr,53
δ.....	Densité de l'eau à la température de 11°,80 qui est celle de l'expérience...........	0.9995

On a, d'après les indications qui précèdent :

$$d = \frac{p - p'}{p''} \delta = \frac{42^{gr},18}{15^{gr},53} \times 0.9995 = 2,715.$$

Le chiffre fourni par cette expérience ne diffère que de 5 millièmes du chiffre 2.720 qui figure au tableau des densités ; l'écart est donc ici très-faible. Mais il s'agit d'une substance bien définie, parfaitement cristallisée, se prêtant merveilleusement bien à l'immersion dans l'eau, et pour laquelle il n'y a pas, comme pour beaucoup d'autres, le danger de laisser de l'air interposé entre les surfaces solides et l'eau qui les baigne.

L'aréomètre de Nicholson est un instrument commode, et qui est surtout précieux dans les excursions géologiques par l'avantage qu'il a de tenir lieu de balance et de donner la densité des minéraux avec une approximation suffisante. Il y a toutefois une remarque importante à faire relativement à son emploi.

Lorsque le poids qu'il faut déposer dans le plateau supérieur pour déterminer l'affleurement est quelque peu considérable, le centre de gravité de l'aréomètre se trouvant relevé d'une manière notable, l'axe vertical s'incline, et il en résulte contre les parois de l'éprouvette des frottements plus ou moins marqués qui nuisent à la précision du résultat. Il est donc nécessaire que ce poids n'excède pas une certaine limite qui se trouve en rapport avec le lest de l'instrument. Si cette proportion n'est pas bien observée, il faut parer à l'inconvénient en augmentant artificiellement le lest de l'aréomètre par l'addition d'une masse pesante placée au début de l'opération sur le cône C qui le termine. Le poids de cette masse additionnelle doit être calculé de telle sorte qu'il puisse neutraliser l'excès de poids placé dans la capsule supérieure, et maintenir le centre de gravité dans la basse position qu'exige la verticalité du tube.

Aréomètre de M. Pâquet. — M. Pâquet, professeur au collége de Saint-Dié, a fait connaître tout récemment (*Journal de physique théorique et appliquée*, IV, 266) un nouvel aréomètre qui conduit au même but que l'aréomètre de Nicholson, mais d'une manière plus simple et surtout plus rapide. Son usage ne nécessite l'emploi ni de balance, ni même de poids. Les deux termes de la densité cherchée, c'est-à-dire le poids P et le volume V, sont donnés par la simple observation de l'instrument après son immersion dans l'eau.

L'aréomètre de M. Pâquet (fig. 15) est un flotteur à poids et à volume variables. On y trouve, comme dans l'aréomètre de Nicholson, un renflement R et une masse pesante M servant de lest ; mais la tige, au lieu d'offrir un simple trait de repère, présente une graduation sur toute sa longueur, comme cela a lieu dans les aréomètres à volume variable. Cette tige AB est ici surmontée d'un tube cylindrique C, fermé inférieurement, et divisé en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube. Le zéro est placé au niveau du deuxième centimètre cube ; et l'instrument est lesté de telle sorte que, lorsque le tube C contient de l'eau jusqu'au zéro, comme le montre la figure, l'affleurement de la tige dans l'eau distillée a lieu à la partie inférieure, c'est-à-dire au zéro de la graduation.

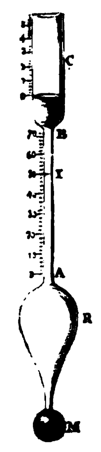


Fig. 15.—Aréomètre de M. Pâquet.

Voici, du reste, comment s'obtient cette graduation : L'instrument étant plongé dans l'eau distillée, et l'affleurement ayant lieu au bas de la tige, on marque 0° ce point d'affleurement. On dépose ensuite un poids de 5 grammes dans le tube C. L'instrument, devenu plus lourd, s'enfonce davantage, et on sait même, d'après le principe d'équilibre des corps flottants, qu'il s'enfonce jusqu'à ce qu'il ait déplacé une nouvelle quantité d'eau dont le volume soit de 5 centimètres cubes. Si donc le nouvel affleurement a lieu au point I, on pourra en conclure que le volume extérieur de la tige entre le point A et le point I correspond à 5 centimètres cubes. Cela posé, on divise l'intervalle compris entre ces deux points en cinquante parties égales qui représentent des dixièmes de centimètre cube, et on prolonge les divisions au-dessus du point I. Il

est clair que chacune de ces divisions, qui représente un dixième de centimètre cube d'eau déplacée, représente aussi un dixième de gramme ou un décigramme ajouté dans le tube C. Il devient donc facile de connaître le poids P d'une petite masse quelconque déposée dans le tube.

On peut connaître tout aussi facilement le volume V de cette petite masse, car, par le seul fait de son immersion dans l'eau du tube C, elle en a relevé le niveau, et le tube est précisément gradué de manière à faire connaître à quel volume correspond cette élévation de niveau. La seule précaution à prendre est d'opérer sur des fragments d'un volume assez faible pour que leur immersion soit complète.

Supposons qu'un petit fragment de baryte sulfatée (spath pesant), déposé dans le tube C, ait élevé le niveau de l'eau de 12 divisions au-dessus du zéro : cela signifie évidemment que le fragment en question a un volume de $1^{cc},2$.

Supposons, d'un autre côté, qu'après l'addition de ce fragment de baryte sulfatée, la tige de l'aréomètre affleure à la division 54, au lieu d'affleurer à la division 0° : cela signifie de même que l'eau nouvellement déplacée a un volume de $5^{cc},4$, et par suite que le poids du corps introduit dans le tube de l'aréomètre est de $5^{gr},4$. On a, dès lors, pour la densité d du spath pesant :

$$d = \frac{P}{V} = \frac{5^{gr},4}{1^{gr},2} = 4.5$$

DEUXIÈME MANIPULATION

Déterminer la densité des corps liquides.

Pour les liquides, comme pour les solides, la densité est rapportée à celle de l'eau distillée à $+4^{\circ}$, prise comme terme de comparaison. Dire que la glycérine possède à $+15^{\circ}$ une densité égale à 1.280, c'est dire qu'un centimètre cube de glycérine à $+15^{\circ}$

pèse $1^{gr},280$, alors qu'un centimètre cube d'eau distillée à $+4°$ pèse 1^{gr}. Le chiffre qui exprime la densité d'un liquide pour une température déterminée exprime donc en même temps le poids en grammes d'un centimètre cube de ce liquide, et il en résulte comme conséquence que, pour avoir le poids d'un litre, il suffit de multiplier l'indication par 1000, puisque le volume du litre équivaut à 1000 centimètres cubes. Un litre de glycérine à $+15°$ pèse donc 1280 grammes.

Le principe général sur lequel repose la détermination de la densité des liquides résulte de la formule fondamentale $D = \frac{P}{V}$, laquelle montre qu'à volume égal les densités de deux liquides sont proportionnelles à leurs poids. La méthode générale consiste à peser volumes égaux d'eau distillée à $+4°$ et du liquide dont il s'agit de déterminer la densité. Si le poids de l'eau est P, et celui du liquide P′, la densité d de ce dernier est représentée par $d = \frac{P'}{P}$.

Quant aux procédés que l'on peut mettre en pratique pour obtenir ces données, ils se réduisent à trois principaux qui sont les mêmes que ceux de la manipulation précédente, et qui exigent les mêmes appareils. Ce sont : 1° le procédé de la *balance hydrostatique ;* 2° le procédé du *flacon à densité ;* 3° le procédé de l'*aréomètre de Fahrenheit.*

§ 1. — Procédé de la balance hydrostatique.

Description de l'appareil. — La balance hydrostatique qui sert pour la densité des liquides est exactement celle que nous avons décrite dans la première manipulation (page 5). Elle comprend, toutefois, une pièce particulière qui n'était pas nécessaire lorsqu'il s'agissait des solides, mais qui est indispensable dans le cas actuel. Cette pièce n'est autre chose qu'un plongeur que l'on construit en verre afin qu'il puisse être immergé dans tous les liquides, et auquel on donne une densité suffisante pour que, même dans les liquides les plus denses, il soit encore à l'état d'immersion complète.

Pour obtenir ce plongeur, il suffit de prendre un tube cylindrique fermé par un bout, ouvert par l'autre, d'y introduire assez

de mercure pour donner au système une densité deux ou trois fois plus grande que celle qui appartient à l'eau, de le fermer ensuite à la lampe, et de l'étirer en forme de crochet arrondi, comme le représentent les deux dessins figurés ci-dessous.

Mode opératoire. — 1° Suspendre à l'un des bassins de la balance hydrostatique (fig. 16) le petit plongeur dont il vient d'être question, et mettre dans l'autre bassin une quantité de grenaille suffisante pour établir exactement l'équilibre.

2° Faire plonger le cylindre dans l'eau distillée à la température ambiante *t* (fig. 17) : le fléau s'incline immédiatement à

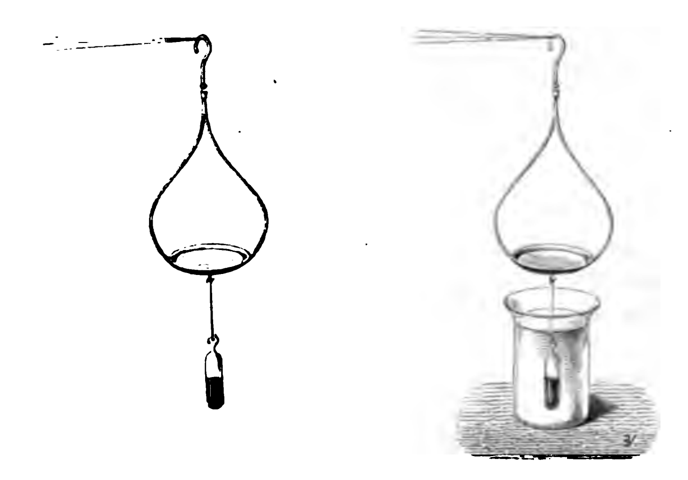


Fig. 16 et 17. — Densité des liquides par la méthode de la balance hydrostatique (*).

cause de la poussée. Noter le poids *p* qu'il faut déposer dans le bassin au-dessous duquel est suspendu le flotteur pour rétablir l'horizontalité du fléau. Ce poids *p* représente la perte de poids que le flotteur a éprouvée par le fait de son immersion dans l'eau.

3° Enlever tout à la fois le poids *p* et le vase contenant l'eau distillée, et essuyer avec soin la surface extérieure du cylindre : l'équilibre se trouve rétabli dans la condition primitive.

Déterminer alors l'immersion du flotteur dans le liquide dont il s'agit de prendre la densité, et qui doit être, comme l'eau elle-

(*) Fig. 16. Plongeur pesé dans l'air. — Fig. 17. Plongeur pesé successivement dans l'eau et dans un autre liquide.

même, à la température ambiante t. L'équilibre est encore une fois rompu : noter la perte de poids p' qui correspond à cette seconde immersion.

Les deux valeurs p et p' qui expriment les pertes de poids que le cylindre éprouve dans les deux circonstances expriment aussi, d'après le principe d'Archimède, les poids de liquides déplacés dans les deux expériences. Or il est évident que ces poids p et p' se rapportent à des volumes égaux de liquides, puisque chacun d'eux, pris isolément, est égal au volume extérieur du solide plongé.

D'après cela, les densités des deux liquides étant proportionnelles à leurs poids, si l'on représente par δ la densité que l'eau possède à la température t, on a, pour la densité d du liquide soumis à l'expérience, $d : \delta :: p' : p$, proportion d'où l'on tire $d = \frac{p'}{p}\delta$.

Ici, la correction relative à la température de l'eau est toute faite, puisqu'au lieu de représenter par 1 la densité de l'eau, nous l'avons représentée par la valeur δ qui lui appartient réellement. Quant à la densité d du liquide soumis à l'expérience, elle se rapporte évidemment à la température t.

Données d'une expérience pratiquée sur le chloroforme par le procédé de la balance hydrostatique.

Soient :

p	Perte de poids que le plongeur éprouve dans l'eau distillée à $+ 14°$	$17^{gr},390$
p'	Perte de poids que le plongeur éprouve dans le chloroforme à $+ 14°$	$26^{gr},080$
δ	Densité de l'eau distillée à $+14°$	0.9994

On a, d'après les indications qui précèdent :

$$d = \frac{p'}{p}\delta = \frac{26.080}{17.390} \times 0.9994 = 1.499.$$

Cette détermination, qui donne le chiffre 1.499 comme exprimant la densité du chloroforme à $+ 14°$, présente un accord suffisant avec l'indication fournie par le tableau des poids spécifiques des liquides, sur lequel on trouve 1.525 pour la densité du chloroforme à 0°. En effet, le coefficient de dilatation du

chloroforme étant égal à 0.0011, d'après les expériences très-précises de M. Pierre, si la densité de ce liquide est réellement 1.525 pour la température de 0°, cette même densité, lorsqu'on la détermine à + 14°, doit devenir $\frac{1.525}{1 + 0.0011 \times 14} = 1.502$, chiffre très-voisin de celui qu'a fourni l'expérience.

§ 2. — Procédé du flacon a densité.

Description des appareils. — Lorsqu'il s'agit de déterminer la densité des liquides par le procédé du flacon, on fait usage, comme dans le cas des solides, de deux appareils distincts, savoir : 1° une balance de précision ; 2° un flacon à densité. La forme de ces appareils peut varier à l'infini. Mais les conditions qu'ils doivent présenter étant, pour la balance, de fournir les pesées avec la précision du milligramme, et, pour le flacon, d'intercepter des volumes de liquides qui soient rigoureusement les mêmes pour la même température, ces conditions se trouvent assez fidèlement remplies par les instruments décrits dans la manipulation précédente, pour que nous n'ayons ni à les remplacer, ni même à les modifier. Nous nous bornerons donc à décrire le mode opératoire.

Mode opératoire. — 1° Prendre le flacon à densité de la manipulation précédente, et le porter vide et bien sec dans le bassin de la balance décrite page 12. Déterminer son poids P avec la précision du milligramme et avec l'exactitude de la double pesée.

2° Remplir la partie A du flacon jusqu'au ras du col avec de l'eau distillée, prise à la température ambiante *t*. Au moment où l'on introduit la seconde pièce, l'eau déplacée s'élève dans le premier cylindre, traverse le petit canal et arrive jusque dans le second cylindre, qu'elle remplit partiellement. Enlever à l'aide d'une pipette tout le liquide qui excède le trait de repère figuré au point *o* ; essuyer la paroi interne au-dessus de ce point à l'aide d'une bourre de papier joseph ; adapter enfin le bouchon *d* ; et, la paroi extérieure étant elle-même parfaitement essuyée (1), porter le flacon dans le plateau de la balance.

Si le nouveau poids est P', il est évident que P' — P repré-

(1) Il faut avoir bien soin, dans la pratique de ces divers mouvements, de ne produire à la surface du flacon aucune pression, aucun développement de chaleur, qui soit de nature à modifier, soit la capacité du vase, soit la densité du liquide introduit.

sente le poids de l'eau interceptée par le flacon jusqu'au trait de repère *o*.

3° Vider et sécher le flacon (1). Le remplir avec le liquide dont on veut prendre la densité, et qui doit être lui-même à la température ambiante *t*. Prendre, d'ailleurs, en opérant avec ce liquide, toutes les précautions qui ont été prises en opérant avec l'eau distillée ; et, le vase étant rempli, comme précédemment, jusqu'au trait de repère *o*, déterminer le poids P″ qui lui fait équilibre. P″ — P représente le poids du liquide qui remplit le flacon à *t*.

Or, les poids comparés de l'eau distillée et du liquide dont il s'agit se rapportant à des volumes égaux, puisque c'est le même flacon, à la même température, qui s'en trouve rempli dans les deux circonstances, on a lieu de considérer que le rapport de ces poids est exactement le même que celui des densités. On a donc, en représentant par *d* la densité du liquide, et par δ celle que l'eau possède à la température *t*, et qui est donnée par les tables : $d : \delta :: P'' - P : P' - P$, formule d'où l'on tire $d = \frac{P'' - P}{P' - P}\,\delta$.

Ici, comme dans le procédé de la balance hydrostatique, la densité *d* du liquide soumis à l'expérience se rapporte à la température ambiante *t*.

Données d'une expérience pratiquée sur l'essence de térébenthine par la méthode du flacon.

Soient :

P.	Poids du flacon vide et sec.	$17^{gr},922$
P′	Poids du flacon rempli d'eau distillée à + 12°.	$83^{gr},497$
P″. . . .	Poids du flacon rempli d'essence à + 12°. . .	$74^{gr},734$
δ.	Densité de l'eau distillée à + 12°.	0.9995

On a, d'après les indications qui précèdent :

$$d = \frac{P'' - P}{P' - P}\,\delta = \frac{74.734 - 17.922}{83.497 - 17.922} \times 0.9995 = 0.866.$$

(1) Pour obtenir une dessiccation prompte et sûre, on commence, le flacon étant vide, par chauffer doucement ses parois sur une lampe à alcool ; puis, après avoir introduit dans son intérieur un tube ouvert à ses deux extrémités, on aspire fortement. L'air, appelé du dehors par cette aspiration, s'échauffe au contact des parois, enlève l'humidité qu'il y rencontre, et, au bout de quelques instants, le vase est sec. On attend, bien entendu, qu'il soit revenu à la température ambiante avant de procéder aux opérations ultérieures.

D'après le coefficient de dilatation de l'essence de térébenthine, on peut calculer que ce liquide, qui à 0° possède une densité représentée par 0.877, ne doit plus avoir, en effet, qu'une densité représentée par 0.866 à la température de + 12°.

§ 2 *bis*. — Procédé du flacon, appliqué a la détermination expérimentale de la densité des liquides a 0°.

Le coefficient de dilatation des liquides croît, en général, avec la température. Et, comme il varie plus ou moins selon le degré du thermomètre auquel il se rapporte, on ne peut se flatter, quand on a fixé par expérience la densité que possède un liquide à une certaine température *t*, de déduire par le calcul celle qu'il aurait à toute autre température *t'*. C'est pourquoi l'on a pensé qu'il y aurait un grand intérêt à ce que toutes les expériences qui ont pour objet de fixer la densité des liquides fussent faites à une température uniforme et bien définie, celle de la glace fondante par exemple.

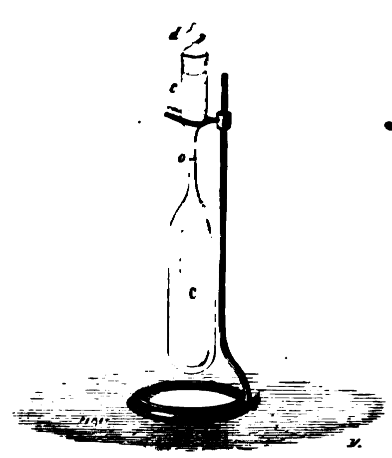


Fig. 18. — Flacon à densité de M. Regnault.

Description de l'appareil. — Pour pouvoir opérer à la température de 0°, on se sert avec avantage du flacon à densité imaginé par M. Regnault (fig. 18). Ce flacon consiste en un réservoir cylindrique C surmonté d'un tube fin qui le relie avec une seconde pièce cylindrique *c*. Cette seconde pièce porte à sa partie supérieure un bouchon de verre *d*, usé à l'émeri, qui permet de fermer hermétiquement l'appareil, et qui s'oppose ainsi à l'évaporation des liquides pendant les pesées. Le tube fin porte en *o* un trait de repère, destiné à limiter exactement le volume des liquides sur lesquels on opère.

L'ensemble du flacon repose, d'ailleurs, sur un support en laiton très-léger, qui donne un moyen facile et commode de le maintenir en équilibre sur le plateau de la balance.

Mode opératoire. — 1° Déterminer le poids P du flacon vide et sec avec la précision du milligramme et avec l'exactitude de la double pesée.

2° Remplir le flacon avec de l'eau distillée purgée d'air par ébullition (1), et le placer dans un bain de glace fondante, de manière que celle-ci l'enveloppe complétement jusqu'au trait de repère *o*, qui toutefois doit rester visible. Au bout d'un quart d'heure, enlever, à l'aide d'une pipette, toute l'eau qui excède ce trait de repère ; et, lorsque le niveau de l'eau est devenu parfaitement stationnaire, essuyer avec un papier joseph la paroi interne du tube entonnoir. Adapter le bouchon *d*, et tirer le flacon du bain de glace. Comme, en raison de sa basse température, il condense autour de lui la vapeur d'eau contenue dans l'air, il est nécessaire, avant d'effectuer la pesée, d'attendre qu'il ait pris la température ambiante. On essuie alors, à l'aide d'un linge fin, toute la paroi extérieure du flacon ; on porte celui-ci dans la balance, et on détermine son poids P'.

P' — P représente le poids de l'eau distillée que le vase à densité intercepte jusqu'au trait de repère, quand la température est 0°.

3° Le flacon étant vidé et parfaitement séché (2), on le remplit du liquide à essayer ; on le porte dans le bain de glace fondante, et on procède exactement de la même manière que pour l'eau distillée. Quand le niveau est devenu stationnaire en *o*, et que le flacon a repris la température ambiante, on essuie et on pèse. On a ainsi le poids P''.

P'' — P représente le poids de liquide que le vase à densité intercepte jusqu'au trait de repère, quand la température est 0°.

(1) Lorsque le petit tube qui relie les deux pièces du flacon à densité est capillaire, on ne peut introduire le liquide par voie directe ; il faut alors employer la méthode que nous indiquerons plus tard pour le remplissage des tubes thermométriques.

Mais, dans la plupart des cas, le diamètre du tube est assez large pour permettre l'emploi d'un petit entonnoir long et étroit, dont on introduit l'extrémité jusque dans le réservoir. Lorsqu'on verse le liquide par l'entonnoir, l'air sort entre la paroi interne du tube du flacon et la paroi externe de l'entonnoir.

Lorsqu'il s'agit de vider le flacon, on le renverse, et on y introduit l'entonnoir également renversé : l'air rentre alors par l'entonnoir, en même temps que le liquide s'écoule par l'espace annulaire compris entre lui et le col du flacon.

(2) On peut employer très-utilement le procédé de dessiccation décrit dans la note de la page 25.

D'après ce qui a été dit précédemment, la densité d du liquide à 0° est donnée par la formule $d = \frac{P'' - P}{P' - P}\delta$, δ exprimant ici la densité de l'eau liquide à 0°.

Données d'une expérience pratiquée sur l'acide cyanhydrique pur.

Soient :

P.....	Poids du flacon vide et sec	48gr,962
P'....	Poids du flacon rempli d'eau liquide à 0°...	128gr,945
P''....	Poids du flacon rempli d'acide cyanhydrique à 0°	106gr,155
δ.....	Densité de l'eau liquide à 0°.............	0.9999

On a pour la densité d de l'acide cyanhydrique à 0° :

$$d = \frac{P'' - P}{P' - P}\delta = \frac{106.155 - 48.962}{128.945 - 48.962} \times 0.9999 = 0.715.$$

Le tableau des poids spécifiques indique le chiffre 0.694 comme exprimant la densité de l'acide cyanhydrique à + 15°. En acceptant les deux données comme exactes, et calculant, d'après elles, le coefficient moyen de dilatation de l'acide cyanhydrique entre 0° et + 15°, on le trouve égal à 0.0020, c'est-à-dire supérieur à celui de tous les liquides usuels, même les plus volatils.

§ 3. — Procédé de l'aréomètre de Fahrenheit.

Description de l'appareil. — L'aréomètre de Fahrenheit (fig. 19) est, comme l'aréomètre de Nicholson, un flotteur à poids variable. Il ne s'en distingue guère que par la matière qui le constitue, car il est en verre au lieu d'être en métal (1). On y retrouve, du reste, la même forme et la même disposition. Il présente, en effet : 1° un renflement B, destiné à donner de la légèreté au tube ; 2° une masse pesante c, destinée à lester l'appareil, c'est-à-dire à abaisser son centre de gravité au-dessous du centre de pression ; 3° une tige grêle, marquée d'un trait de repère o, auquel l'affleurement doit avoir lieu dans toutes les expériences ; 4° enfin, un plateau ou une capsule A, destinée à recevoir des poids.

Le principe sur lequel repose l'emploi de l'aréomètre de Fah-

(1) L'aréomètre de Fahrenheit étant destiné à être plongé dans des liquides de nature excessivement variable, il est nécessaire qu'il puisse résister à l'action corrosive de certains d'entre eux, et c'est pour cette raison qu'on a cru devoir le construire en verre.

renheit est le principe d'équilibre des corps flottants, que l'on peut énoncer ainsi : lorsqu'un tube aréométrique flotte à la surface d'un liquide, la quantité dont il s'enfonce est telle que, quand l'équilibre a lieu, le poids du liquide déplacé est égal au poids du tube total.

Si donc l'expérience est disposée de telle sorte que les poids de liquides déplacés soient les mêmes, les densités de ces liquides sont en raison inverse des volumes déplacés. Si, au contraire, ce sont les volumes de liquides déplacés qui demeurent constants, les densités de ces liquides sont alors dans un rapport direct avec leurs poids. C'est cette dernière conséquence qui est mise à profit dans l'aréomètre de Fahrenheit.

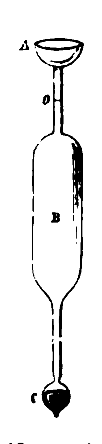


Fig. 19. — Aréomètre de Fahrenheit.



Fig. 20. — Aréomètre de Fahrenheit équilibré successivement dans l'eau et dans un autre liquide.

Mode opératoire. — 1° Déterminer le poids P de l'aréomètre vide et sec dans l'air. Cette détermination est faite une fois pour toutes, et elle sert dans tous les essais ultérieurs.

2° Plonger l'instrument dans l'eau distillée à la température ambiante *t*, et mettre dans la capsule les poids gradués *p* qui sont nécessaires pour produire l'affleurement au trait (fig. 20). D'après le principe précédent, le poids de l'eau déplacée est égal au poids total de l'instrument, c'est-à-dire à $P + p$.

3° Retirer le poids *p* de la capsule. Essuyer l'aréomètre, et le plonger dans le liquide dont il s'agit de connaître la densité, celui-ci étant, comme l'eau distillée, à la température ambiante *t*. Ajouter

dans la capsule vide les poids p' qui sont nécessaires pour déterminer l'affleurement au trait. Le poids du liquide déplacé est, conformément au même principe, $P + p'$.

Les poids $P + p$ et $P + p'$ se rapportent nécessairement à des volumes égaux de liquides, puisque chacun de ces volumes correspond séparément au volume extérieur de l'aréomètre jusqu'au trait supérieur *o*. Le rapport entre ces poids de liquides doit donc être le même que celui qui existe entre leurs densités.

Représentons par d la densité du liquide à essayer, et par δ celle de l'eau à t, nous pouvons établir la proportion $d:\delta :: P+p' : P+p$. On en déduit $d = \frac{P+p'}{P+p}\delta$, et d exprime, comme toujours, la densité du liquide pour la température t.

Données d'une expérience pratiquée sur l'ammoniaque par le procédé de l'aréomètre de Fahrenheit.

Soient :

P.....	Poids de l'instrument vide et sec	49gr,475
p.....	Poids additionnel pour le faire affleurer au trait dans l'eau distillée à + 15°........	9gr,825
p'	Poids additionnel pour le faire affleurer au trait dans l'ammoniaque liquide à + 15°.....	5gr,259
δ.....	Densité de l'eau à + 15°.................	0.9991

On a, d'après les indications qui précèdent :

$$d = \frac{P+p'}{P+p}\delta = \frac{49.475 + 5.259}{49.475 + 9.825} \times 0.9991 = 0.922.$$

L'ammoniaque très-concentrée s'affaiblit rapidement à l'air par la perte progressive du gaz qu'elle tient en dissolution, et, à mesure qu'elle s'affaiblit, sa densité augmente. On ne peut donc espérer trouver, pour le poids spécifique de ce liquide, la même constance que pour celui des liquides homogènes qui se volatilisent sans changer de nature, tels que l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, etc. L'échantillon soumis à l'expérience avait à + 15° une densité égale à 0.922, ce qui correspond à une solution renfermant en poids 46 parties environ de gaz pour 100 parties d'eau.

§ 3 *bis*. — Procédé du densimètre de Rousseau.

Lorsqu'on n'a que de très-petites quantités de liquide à sa disposition, on peut employer avec avantage un flotteur très-sensible

qui se rapproche de l'aréomètre de Fahrenheit par son principe, mais qui en diffère essentiellement par sa construction et son mode d'emploi.

Description de l'appareil. — Le densimètre de Rousseau (fig. 21) comprend : un aréomètre ordinaire A à tige graduée ; 2° une petite capsule cylindrique C, pouvant s'adapter à la partie supérieure de l'aréomètre. Quand les deux pièces sont ajustées l'une sur l'autre comme le montre la figure, elles forment un système à poids et à volume variables. Il suffit, en effet, d'introduire quelques gouttes de liquide dans le réservoir cylindrique C pour modifier à la fois le poids de l'instrument et le volume de la partie plongée. L'appareil se trouve complété par une petite pipette figurée en *p*, à gauche de l'instrument, et qui a été jaugée de manière à intercepter très-exactement un centimètre cube de liquide entre les deux traits de repère *o* et 1.

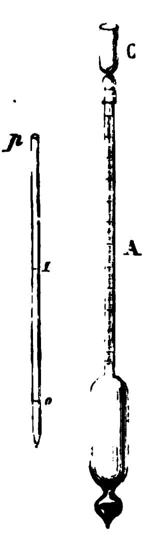


Fig. 21. — Densimètre de Rousseau, avec une pipette jaugée de un centimètre cube.

Pour obtenir la graduation figurée sur la tige, on procède de la manière suivante :

L'aréomètre étant coiffé de sa capsule cylindrique vide et sèche, on le fait plonger dans l'eau distillée à + 4°. D'après la manière dont il a été lesté, l'affleurement a lieu dans la partie basse de la tige : on note 0° le point d'affleurement. On introduit ensuite dans la capsule cylindrique un centimètre cube d'eau distillée à + 4°. L'instrument, devenu plus lourd, s'enfonce davantage ; et, d'après le principe d'équilibre des corps flottants, le volume de l'eau nouvellement déplacée est précisément égal à un centimètre cube. On marque 20° le nouveau point d'affleurement, et on divise en 20 parties égales l'intervalle qui sépare le point 0° du point 20°. Il est évident, si la tige est cylindrique, que chacune de ces divisions correspond, pour le volume de l'eau déplacée, à $\frac{1}{20}$ de cent. cube, et, pour le poids introduit dans la capsule, à $\frac{1}{20}$ de gramme ou 0gr,05. On prolonge les divisions jusqu'au sommet de la tige, en leur donnant partout la valeur qu'elles ont au-dessous du point 20°.

Mode opératoire. — 1° La capsule C étant vide et sèche, y introduire, à l'aide de la pipette p, un centimètre cube du liquide dont on veut connaître la densité.

2° Adapter la capsule ainsi chargée au sommet de la tige de l'aréomètre A, et plonger l'instrument dans l'eau distillée à une température aussi voisine que possible de + 4°. Noter le degré de la tige auquel a lieu l'affleurement.

Si n représente ce degré ou ce point d'affleurement, on aura pour le poids p du liquide introduit dans la capsule $p = n \times 0^{gr},05$. Et, comme ce poids se rapporte, dans tous les cas, à l'unité de volume, c'est-à-dire au centimètre cube, on pourra le considérer comme représentant la densité même du liquide éprouvé.

Données d'une expérience pratiquée sur la bile à l'aide du densimètre de Rousseau.

Soit :

n..... Le nombre de divisions de la tige auquel correspond l'affleurement .... 20° 5

On a, pour la densité d de la bile :

$$d = 20.5 \times 0.05 = 1.025.$$

Le grand avantage du densimètre de Rousseau est de n'exiger qu'un centimètre cube de liquide. Le résultat qu'il donne n'est pas, il est vrai, d'une très-grande précision ; mais il est assez exact, dans la plupart des cas, pour fournir des indications utiles. Son emploi devient surtout précieux lorsqu'il s'agit de déterminer la densité de certains liquides de l'organisme, de certaines liqueurs physiologiques ou pathologiques que l'on n'obtient jamais qu'en très-petite quantité, telles que le suc gastrique, le suc pancréatique, etc. En pareil cas, le densimètre de Rousseau permet d'obtenir des données qu'il serait impossible de se procurer par les procédés ordinaires.

Intérêt qui s'attache d'une manière spéciale à la densité des liquides. — La formule fondamentale P = VD, qui établit le rapport entre le poids, le volume et la densité des corps, présente un intérêt spécial dans le cas des liquides, par la facilité qu'elle donne de proportionner la capacité des vases aux poids des liquides qu'ils doivent contenir.

Les flacons que l'on emploie habituellement dans les pharmacies ont une jauge conventionnelle qui se trouve réglée sur la densité

de l'eau, et d'après laquelle les volumes et les poids sont exprimés par les mêmes nombres. C'est ainsi qu'on appelle flacon de 100gr un flacon dont la capacité est de 100 cent. cub.

Mais lorsqu'il s'agit de liquides ayant une densité différente de celle de l'eau, on ne peut plus prendre les volumes pour les poids, et il importe de connaître, au moins approximativement, la capacité des vases que l'on doit choisir pour que les poids des liquides demandés les remplissent exactement.

Supposons que l'on demande dans une pharmacie 100gr de sirop simple ou de tout autre sirop cuit au même degré. Si le pharmacien se rappelle que la densité du sirop est $1.33 = \frac{4}{3}$, et qu'à poids égal les volumes occupés par deux liquides sont en raison inverse de leurs densités, il lui sera facile de calculer que, pour contenir 100gr de sirop, le flacon devra avoir un volume intérieur égal à $100 \text{ cc.} \times \frac{3}{4} = 75$ cent. cub.

De même, s'il s'agit d'un liquide moins dense que l'eau, de l'alcool par exemple, ayant une densité représentée par $0.80 = \frac{4}{5}$, pour que le flacon choisi soit exactement rempli par 100gr de ce liquide, il faudra que sa capacité intérieure soit égale à $100 \text{ cc.} \times \frac{5}{4} = 125$ cent. cub.

D'une manière générale, si D exprime le poids spécifique du liquide demandé, si P représente la quantité pondérable qui doit remplir le flacon choisi, la capacité V de celui-ci sera donnée par la formule $V = \frac{P}{D}$. On aura ainsi les déductions suivantes :

Pour le sirop...........	$\frac{100}{1.33} = 75$	centimètres cubes.
Pour l'alcool............	$\frac{100}{0.80} = 125$	»
Pour l'éther	$\frac{100}{0.72} = 138$	»

La densité des liquides peut fournir d'autres applications importantes que nous aurons occasion de signaler par la suite.

Nous verrons, par exemple, qu'en mesurant avec précision la densité que possède un même liquide dans des conditions de température différentes et bien déterminées, on peut connaître le coefficient de dilatation qui appartient à ce liquide, et établir ainsi un caractère spécifique d'une grande valeur.

Nous verrons également qu'en prenant la densité d'un mélange formé par l'union de deux liquides qui se dissolvent sans se combiner chimiquement, on peut arriver à connaître la composition quantitative de ce mélange, surtout si les deux liquides ont des poids spécifiques très-différents. Ici, toutefois, on ne peut se flatter d'obtenir un résultat parfaitement exact, la dissolution réciproque de deux liquides donnant presque toujours lieu, même en dehors d'une action chimique manifeste, à des changements de volume qui modifient la densité du mélange.

TROISIÈME MANIPULATION

Déterminer la densité des corps solides, solubles dans l'eau ; déterminer la densité apparente et la densité absolue des corps poreux.

§ 1. — DENSITÉ DES CORPS SOLUBLES DANS L'EAU.

Les trois procédés que nous avons indiqués comme particulièrement propres à faire connaître la densité des corps solides ne peuvent plus être mis directement en pratique lorsque les corps sur lesquels on opère sont totalement ou partiellement solubles dans l'eau. Le *sucre candi*, la *gomme*, la plupart des sels cristallisés, tels que le *nitrate de potasse*, le *sulfate de magnésie*, le *sulfate de zinc*, l'*hyposulfite de soude*, sont particulièrement dans ce cas, et c'est à eux surtout que s'adresse la manipulation actuelle.

On a recours, pour les corps de cette espèce, à une méthode un peu plus compliquée, qui comporte deux opérations successives et qui exige surtout l'emploi d'un liquide auxiliaire dans lequel le corps solide puisse être impunément plongé. Le liquide auxiliaire que l'on emploie le plus habituellement est l'essence de térébenthine pure et parfaitement rectifiée.

Appareils employés. — Dans la manipulation actuelle, on ne fait usage d'aucun appareil nouveau. Comme dans les manipulations précédentes, on emploie la balance hydrostatique, la balance de précision, le flacon à densité, l'aréomètre à poids variable.

Mode opératoire. — 1° Suspendre à l'un des bassins de la balance hydrostatique un fragment du corps soluble dont on veut prendre la densité; déterminer son poids p dans l'air.

2° Noter la perte de poids p' que ce même corps éprouve quand, au lieu de plonger dans l'air, il plonge dans l'essence de térébenthine à la température ambiante t. Il faut avoir soin d'expulser aussi complétement que possible les bulles d'air qui adhèrent à la surface du corps par capillarité.

$\frac{p}{p'}$, représente évidemment la densité du corps soluble par rapport à l'essence de térébenthine.

3° Déterminer la densité de l'essence de térébenthine par rapport à l'eau, en suivant l'un des procédés décrits dans la seconde manipulation, et particulièrement celui du flacon. Il importe que l'essence soit à la même température t que dans la détermination précédente.

En multipliant l'un par l'autre les deux nombres qui expriment, le premier la densité du corps soluble par rapport à l'essence, le second la densité de l'essence par rapport à l'eau, on a nécessairement la densité du corps soluble rapportée à l'eau. Pour bien comprendre qu'il doit en être ainsi, soit p le poids du corps dans l'air, p' celui d'un volume égal d'essence de térébenthine et p'' celui d'un volume égal d'eau : la densité que l'on cherche est celle qui se rapporte à l'eau, et qui a pour expression $\frac{p}{p''}$; elle ne peut être obtenue directement, le corps ne supportant pas l'immersion dans l'eau.

Or, la première opération donne la densité du corps soluble par rapport à l'essence de térébenthine, c'est-à-dire l'expression $\frac{p}{p'}$. La seconde opération donne la densité de l'essence par rapport à l'eau, c'est-à-dire l'expression $\frac{p'}{p''}$. Il est facile de voir que, pour obtenir la densité du corps soluble par rapport à l'eau, c'est-à-dire l'expression $\frac{p}{p''}$, il faut multiplier la première détermination par la seconde. On a en effet $\frac{p}{p'} \times \frac{p'}{p''} = \frac{p}{p''}$.

Quant à la question de température, il importe :

1° Que l'essence de térébenthine ait la même température dans les deux circonstances, vis-à-vis du corps soluble comme vis-à-vis de l'eau : c'est à cette condition seulement que p' peut disparaître dans l'équation précédente ;

2° Que le poids de l'eau p'' subisse la correction indiquée, de manière à représenter, comme toujours, le poids d'un égal volume à $+4°$. Il suffit, pour cela, de diviser p'' par δ. La densité du corps soluble, ainsi corrigée, devient :

$$d = \frac{p}{\frac{p''}{\delta}} = \frac{p}{p''}\,\delta,$$

et d se rapporte à la température t, à laquelle s'est faite l'immersion du corps soluble dans l'essence de térébenthine.

Données d'une expérience pratiquée sur le sucre de canne cristallisé (sucre candi).

Soient :

p.....	Poids du sucre candi dans l'air............	20gr,17
p'....	Perte de poids dans l'essence de térébenthine à $+15°$............................	10gr,95
$\frac{p'}{p''}\delta$...	Densité de l'essence de térébenthine à $+15°$.	0.865

On a, d'après les indications précédemment développées :

$$d = \frac{p}{p'} \times \frac{p'}{p''}\,\delta = \frac{20.17}{10.95} \times 0.865 = 1.593.$$

Le chiffre 1.593 que cette expérience donne comme exprimant la densité du sucre candi est un peu différent du chiffre 1.606 qui est généralement admis dans les ouvrages, et que nous avons nous-même reproduit dans notre tableau des densités. Nous ferons remarquer, toutefois, que l'écart n'est que de 13 millièmes, et qu'il est compris dans les limites que comporte une pareille détermination. On conçoit, en effet, que le chiffre obtenu puisse varier suivant certaines conditions, telles que le degré de pureté de l'échantillon de sucre soumis à l'examen, la température à laquelle se fait l'expérience, et particulièrement le plus ou moins d'air qui reste interposé entre le sucre et l'essence au moment de l'immersion. On peut atténuer beaucoup ces causes de variation; mais on ne peut se flatter de les faire disparaître d'une manière complète.

Variabilité des résultats sur la densité des corps solubles.— Quelque soin qu'on apporte dans la détermination de la densité des corps solubles, on ne saurait fonder sur cette détermination un caractère spécifique d'une valeur absolue. Il suffit de comparer les résultats obtenus sur une même substance par des expérimentateurs également recommandables, pour reconnaître le peu d'accord qui existe entre eux. C'est qu'en effet les corps solubles, même à l'état cristallisé, présentent des différences de structure ou d'agrégation dont la cause se rattache, sans aucun doute, aux conditions variables qui ont présidé au travail de la cristallisation. Beudant a reconnu, il y a longtemps déjà, et M. Filhol a confirmé depuis (*Thèse pour le doctorat ès sciences*, 1844), que la densité des corps solubles est d'autant plus forte qu'ils sont plus régulièrement cristallisés ; que les gros cristaux étant, en général, moins réguliers que les petits, leur densité est moins grande ; que le même corps est toujours plus dense à l'état cristallisé qu'à l'état amorphe, et qu'en conséquence, lorsqu'on compare la densité de deux sels solubles en prenant l'un à l'état cristallisé et l'autre à l'état amorphe, on se place dans la condition la plus défavorable à l'appréciation exacte du rapport qui existe entre elles.

Il ne faut donc pas attacher une valeur trop absolue aux chiffres qui, sur les tables, représentent la densité des corps solides et solubles. Ce sont des données qui ont leur importance, mais qui sont sujettes à variation, comme les corps eux-mêmes sur lesquels elles ont été obtenues.

§ 2. — Densité des corps poreux.

Nous avons supposé jusqu'ici que, lorsqu'un corps solide était plongé dans un liquide, le soufre dans l'eau, ou le sucre candi dans l'essence de térébenthine, le liquide se moulait à sa surface extérieure, sans jamais pénétrer dans l'intérieur de sa masse.

Il est des cas, cependant, où le corps solide est criblé d'une infinité de pores ou de canaux capillaires assez déliés pour que l'œil ne les aperçoive pas directement, mais assez sensibles pour permettre au liquide qui les mouille de s'y introduire et de modifier le poids du corps plongé. Dans les corps de cette espèce, tels que la *craie*,

le *carbonate de magnésie*, il est indispensable de reconnaître deux sortes de densité, savoir :

La *densité apparente*, ou le poids du corps rapporté à son volume apparent : cette densité est exactement celle d'un corps qui aurait le même poids et le même volume, mais qui ne serait pas poreux ;

La *densité absolue*, ou le poids du corps poreux rapporté à son volume réel : et il faut entendre ici, par volume réel, le volume de la matière elle-même dans laquelle les pores sont creusés.

Mode opératoire. — Le procédé auquel on soumet habituellement les corps poreux comprend les trois opérations suivantes, qui donnent, à volonté, leur densité apparente ou leur densité absolue :

1° Prendre un fragment du corps poreux sur lequel doit porter l'essai ; le suspendre à l'un des bassins de la balance hydrostatique, et déterminer son poids p dans l'air.

2° Placer le corps poreux dans une soucoupe contenant quelques grammes d'eau : celle-ci monte par capillarité, remplit tous les pores, et, en quelques instants, la substance en est complétement pénétrée. On enlève avec un papier à filtre le liquide surabondant, et on détermine le nouveau poids p' que présente dans l'air le corps poreux ainsi imbibé.

$p' - p$ exprime le poids de l'eau qui remplit les pores, et si δ est la densité qu'elle présente à la température t de l'expérience, $\frac{p' - p}{\delta}$ exprimera la capacité de ces pores à la température t.

3° Faire plonger dans l'eau le corps poreux actuellement imbibé d'eau, et déterminer le poids p'' qu'il présente dans cette troisième condition.

$p' - p''$ exprime la perte de poids due à la poussée, et par suite le poids d'un volume d'eau égal au volume apparent ou extérieur du corps plongé.

C'est à l'aide de ces trois données et de deux formules très-simples, que l'on obtient à volonté, soit la densité apparente Δ, soit la densité absolue D. La première est donnée par la formule $\Delta = \frac{p}{p' - p''}$; la seconde a pour expression $D = \frac{p}{p - p''}$.

Il est facile de voir, en effet, que si $p' - p''$ représente le volume extérieur ou apparent du corps poreux, $p - p''$ représente le volume réel de ce corps, ou, ce qui est la même chose, le poids d'un volume d'eau égal au volume de la matière qui le constitue.

Le volume extérieur $p' - p''$ est trop grand de tout le volume occupé par les interstices, lequel est égal à $p' - p$. Le volume réel est donc $p' - p'' - (p' - p)$, ou, en supprimant la parenthèse, $p' - p'' - p' + p$. Cette valeur est évidemment la même que $p - p''$, car $p' - p'$ s'annulent.

Données d'une expérience pratiquée sur la craie (blanc de Meudon).

Soient :

p.....	Poids de la craie sèche dans l'air..........	33gr,95
p'....	Poids de la craie imbibée d'eau dans l'air..	41gr,85
p''....	Poids de la craie imbibée d'eau et plongeant dans l'eau...........................	20gr,66
δ.....	Densité de l'eau à la température de + 15°, qui est celle de l'expérience............	0.9991
Δ.....	Densité apparente de la craie.	
D.....	Densité absolue de la craie.	

On a, d'après les indications précédentes :

$$\Delta = \frac{p}{p' - p''}\,\delta = \frac{33.95}{41.85 - 20.66} \times 0.9991 = 1.600,$$

$$D = \frac{p}{p - p''}\,\delta = \frac{33.95}{33.95 - 20.66} \times 0.9991 = 2.551.$$

1° Le volume des interstices ou des pores de la craie est donné par l'augmentation de poids $p' - p$ que cette craie éprouve lorsque les pores, primitivement vides, sont ensuite complétement remplis par l'eau distillée à + 4°. On a ainsi pour le volume v des interstices dans l'expérience actuelle : $v = 41.85 - 33.95 = 7$ cc. 90.

2° Le volume extérieur ou apparent de la craie est donné par la perte de poids $p' - p''$ que cette craie éprouve lorsque, ses pores étant préalablement remplis d'eau distillée à + 4°, elle est elle même plongée dans l'eau distillée à la même température. Le volume apparent V devient ainsi, dans l'expérience actuelle : $V = 41.85 - 20.66 = 21$ cc. 29.

3° Le volume réel V' de la craie est égal au volume apparent V, diminué du

volume v des interstices. On a ainsi, dans l'expérience actuelle : $V' = 21^{cc}.19 - 7^{cc}.90 = 13^{cc}.29$.

4° Enfin, connaissant le volume apparent V, et le volume réel V', on peut calculer la densité apparente d'après la formule $\frac{p}{V}$, et la densité réelle d'après la formule $\frac{p}{V'}$. On a ainsi, en ajoutant la correction relative à la température de l'eau dans laquelle la craie est plongée :

$$\Delta = \frac{33.95}{21.19} \times 0.9991 = 1.600,$$

$$D = \frac{33.95}{13.29} \times 0.9991 = 2.551,$$

nombres absolument conformes à ceux que nous venons d'indiquer.

Le carbonate de chaux, lorsqu'il est sous la forme de craie, se prête très-bien au mode opératoire qui vient d'être décrit. Mais il existe un grand nombre de substances qui, malgré leur porosité, ne sont pas susceptibles de s'imbiber d'eau, et pour lesquelles, par conséquent, il est nécessaire de recourir à un autre procédé. La densité apparente que possède chacune d'elles est extrêmement variable selon le mode d'agrégation des molécules ; d'où résulte qu'en pareil cas la densité réelle ou absolue est la seule qui puisse constituer un caractère de quelque importance.

Pour obtenir la détermination de ce caractère, il est indispensable de réduire en poudre le corps sur lequel doit porter l'opération, et de le soumettre ensuite au procédé du voluménomètre à air dont il sera question dans la prochaine manipulation. La pulvérisation a pour effet de détruire la structure particulière qui a donné lieu à la formation des pores, et le poids spécifique obtenu devient alors aussi rapproché que possible du poids spécifique réel.

QUATRIÈME MANIPULATION

Déterminer, à l'aide du voluménomètre, la densité des corps solides qui ne peuvent supporter l'immersion dans aucun liquide.

Lorsque les corps solides dont on a à prendre la densité ne peuvent supporter l'immersion dans aucun liquide, lorsqu'il s'agit par exemple de corps organisés, de semences, de fécules, de poudres organiques, on ne peut opérer par aucun des procédés décrits dans les manipulations qui précèdent. Il faut arriver à connaître, par la simple immersion de ces corps dans l'air, le volume qu'ils occupent sous un poids déterminé. C'est à quoi l'on parvient à l'aide d'un appareil appelé *voluménomètre*.

Description de l'appareil. — Le voluménomètre (fig. 22) est une modification d'un appareil imaginé autrefois par le capitaine Say et désigné par lui sous le nom de *stéréomètre*. M. Regnault, en donnant à cet appareil la disposition qu'il présente aujourd'hui, a rendu son emploi plus pratique et plus commode. Voici les différentes pièces qui le composent :

1° Un ballon de verre B, d'un quart de litre environ, dans lequel doit être introduit le corps solide dont il s'agit de prendre la densité.

2° Un manomètre à mercure M, destiné à faire connaître la pression à laquelle se trouve l'air ou le gaz contenu dans le ballon B.

L'une des branches de ce manomètre se relie au ballon par l'intermédiaire de deux tubes représentés, l'un en *t*, l'autre en *rc*. Cette même branche présente, dans le voisinage du tube *t*, un renflement sphérique *a*, au-dessus et au-dessous duquel se trouvent deux traits de repère invariablement tracés sur le verre.

L'autre branche est ouverte à sa partie supérieure, qui dépasse de 50 centimètres environ la hauteur du renflement *a*.

3° Un robinet *r*, situé dans la partie haute du tube métallique *cr*, et qui, suivant la position qu'on lui donne, permet ou intercepte la communication du ballon B avec l'air extérieur.

4° Un second robinet R, situé à la partie inférieure du manomètre. Ce robinet, qui présente la disposition des robinets à trois voies (1), permet à l'opérateur de faire couler le mercure, soit de la branche de gauche du manomètre, soit de la branche de droite, soit des deux branches à la fois.



Fig. 22. — Voluménomètre de M. Regnault.

5° Un collier à gorge *c*, qui donne le moyen d'adapter le col du ballon au tube *rc* qui le surmonte, et d'obtenir une jointure parfaitement hermétique (2). Il en résulte que, quand le

(1) Le robinet à trois voies diffère des robinets ordinaires par une disposition spéciale consistant en deux canaux à angle droit, l'un qui occupe toute l'étendue du diamètre de la clef, l'autre qui n'occupe que la moitié de ce diamètre.

La figure 23 met en évidence l'effet que produit ce robinet dans les quatre positions successives que présente sa clef, quand on la tourne à chaque fois de 90° vers la gauche :

Dans la position n° 1, les deux branches communiquent entre elles ; mais le mercure ne peut s'écouler au dehors ni de l'une, ni de l'autre ;

La position n° 2 isole la branche de droite et permet au mercure de la branche de gauche de couler au dehors ;

Dans la position n° 3, c'est la branche de gauche qui se trouve isolée, et le mercure s'écoule de la branche de droite seulement ;

Enfin, dans la position n° 4, les deux branches communiquent l'une avec l'autre, comme dans la position n° 1 ; mais, en outre, elles communiquent avec le dehors, en sorte que le mercure s'écoule des deux branches à la fois.

On peut remarquer, d'ailleurs, que si le robinet est placé à 45° de l'une de ces quatre positions, ses trois voies sont fermées, et il intercepte toute espèce de communication.

(2) Ce mode de jointure, très-fréquemment employé aujourd'hui, consiste, dans le cas du voluménomètre, à munir l'extrémité inférieure du tube *t* (fig. 24) et l'extrémité

robinet *r* est fermé, la masse d'air contenue dans le ballon n'a plus aucune communication avec l'extérieur, et que son volume

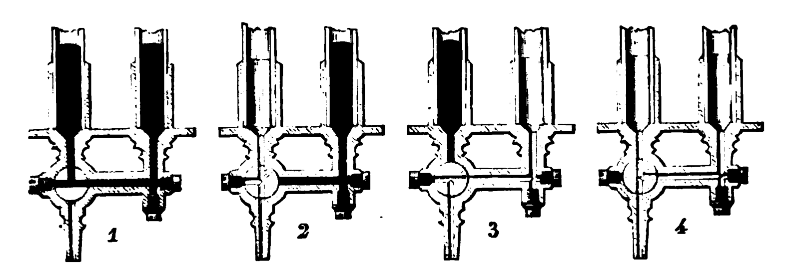


FIG. 23. — Robinet à trois voies présentant les quatre dispositions successives de sa clef.

ne peut plus varier sans entraîner une variation correspondante et inverse dans la pression qu'elle supporte.

6° Trois vis calantes ajustées au pied de l'appareil, et un fil à plomb *ff*, situé le long de la monture en bois sur laquelle se trouvent fixées les deux branches du manomètre. L'objet de ces pièces est de donner à l'opérateur le moyen d'assurer la verticalité des deux colonnes de mercure.

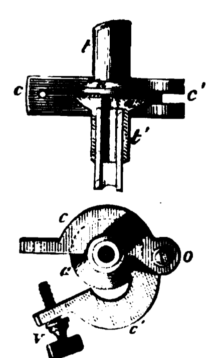


FIG. 24 et 25. — Disposition particulière pour assurer la jointure hermétique du ballon et du manomètre.

Principe du voluménomètre. — Etant donnée une masse d'air parfaitement limitée, dont le volume V est inconnu, mais dont on connaît la pression H, si l'on vient à augmenter le volume de cette masse d'air d'une quantité connue v, il suffit de connaître la nouvelle pression $H - h$ pour en déduire la valeur de V. On a, en effet, d'après la loi de Mariotte, et en supposant la température

supérieure du ballon *t'*, de renflements coniques *a*, *a'* égaux entre eux et se regardant par leurs bases, qui sont toutes deux planes et horizontales. Lorsque ces deux bases sont adaptées l'une contre l'autre, on assure leur contact au moyen du collier à gorge représenté à part (fig. 25). Ce collier, formé de deux pièces mobiles *c*, *c'*, est articulé à charnières en *o*, de sorte qu'on peut l'ouvrir à volonté et l'enlever ou l'adapter selon le besoin. Lorsqu'il est ajusté sur les deux renflements coniques *a a'* qu'il a pour objet de réunir, il suffit de serrer progressivement la vis V pour rapprocher de plus en plus ces deux pièces, dont la fermeture peut être rendue plus hermétique encore par l'interposition d'un disque annulaire en caoutchouc ou en cuir graissé.

constante, V : V+v : : H—h : H, proportion d'où l'on tire : $V = v \frac{(H-h)}{h}$.

Cela posé, si l'on introduit dans la masse d'air dont il s'agit une substance dont le volume inconnu est x, il est clair que le volume V va se trouver réduit à V—x; et ce second volume V—x pouvant être déterminé tout aussi facilement que le volume primitif V, il suffira d'établir la différence entre les deux nombres pour avoir la valeur de x.

Dès lors, si l'on a déterminé préalablement le poids p du corps introduit dans le ballon du voluménomètre, sa densité d sera, d'après la formule générale des densités, $d = \frac{p}{x}$. Tel est le principe du voluménomètre.

Mode opératoire. — Pour arriver à connaître le volume x du corps que l'on introduit dans le voluménomètre, il y a trois valeurs successives à déterminer : 1° celle qui se rapporte à la capacité du renflement a, c'est-à-dire à l'espace v compris entre les deux traits de repère qui le limitent; 2° celle qui est relative au volume V du ballon et de ses appendices jusqu'au trait de repère tracé au-dessus du renflement a; 3° celle qui exprime la réduction x qu'éprouve ce volume V après l'immersion du corps solide.

Les deux premières déterminations pouvant être obtenues une fois pour toutes, la troisième est réellement la seule que l'expérimentateur ait à faire pour arriver aux données de la formule. Voici cependant les détails que comporte le mode opératoire complet :

I. *Détermination de la capacité du renflement, ou de l'espace* v *compris entre les deux traits de repère.* — Le robinet r étant ouvert, et le robinet R étant placé dans la position n° 1, verser du mercure par la branche ouverte, jusqu'à ce que le niveau commun s'élève aux traits de repère marqués au-dessus de la boule. Les deux branches du manomètre sont alors disposées comme l'indique la figure 26, et le mercure est de niveau en a, a'.

A ce moment, donner au robinet R la position n° 2, de manière à permettre l'écoulement du mercure dans la branche de gauche seulement, et laisser ainsi le liquide s'écouler lentement et régulièrement jusqu'à ce que son niveau se soit abaissé au trait de repère inférieur b. Si, à ce terme, on tourne la clef du robinet de

45°, toute communication est interceptée, et les deux branches du manomètre prennent l'apparence de la figure 27, le niveau du mercure étant en a' dans la branche de droite et en b dans la branche de gauche. Pour avoir la capacité v qui correspond au volume de la boule entre a et b, il suffit de mesurer le mercure recueilli dans un tube gradué (fig. 28) ou de le peser exactement, et de diviser

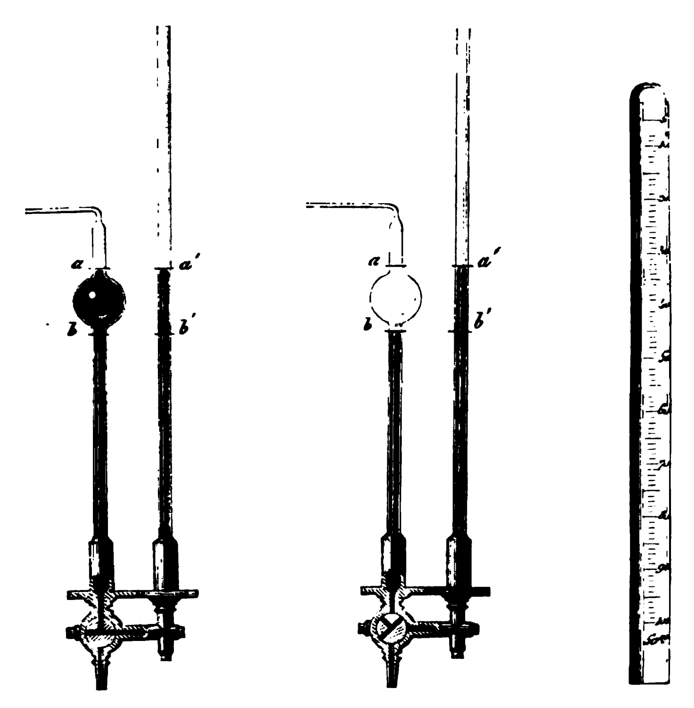


FIG. 26 et 27. — Disposition successive du mercure dans les deux branches du manomètre, lorsqu'on veut mesurer la capacité de la boule entre les deux traits de repère.

FIG. 28. — Tube gradué pour mesurer le mercure écoulé.

son poids par la densité qu'il possède à la température de l'observation. On répète l'opération cinq ou six fois, et on prend la moyenne des résultats obtenus. La valeur de v est ainsi établie avec précision, et une fois pour toutes.

II. ***Détermination du volume* V *du ballon et de ses appendices, jusqu'au trait de repère supérieur du manomètre.*** — Cette détermination peut être obtenue au moyen de la loi de Mariotte. On peut opérer par dilatation ou par compression.

A. *Par dilatation.* — Le ballon étant ajusté hermétiqnement au moyen du collier à gorge, et le robinet d'en haut étant ouvert, verser du mercure dans le manomètre, jusqu'à ce que le niveau dans les deux branches corresponde exactement aux traits supérieurs a, a' (fig. 29). Fermer à ce moment le robinet r : le volume V de

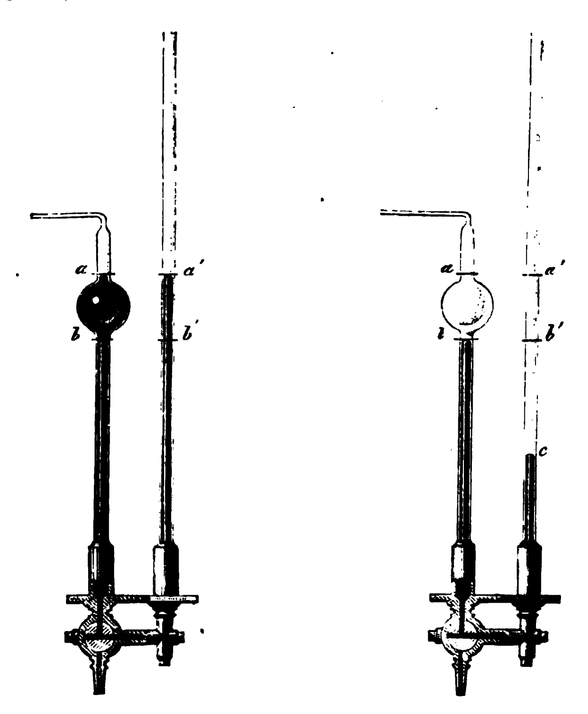


FIG. 29 et 30. — Disposition successive du mercure dans les deux branches du manomètre, lorsqu'on opère par dilatation.

l'air du ballon se trouve limité, et il est à la pression H indiquée par le baromètre.

Ouvrir alors le robinet à trois voies R, et faire couler du mercure jusqu'à ce que les deux colonnes communiquant librement l'une avec l'autre, le niveau du mercure dans la branche de gauche soit descendu au trait de repère inférieur. Le volume de l'air du ballon est évidemment devenu $V + v$, et il est à une pression $H - h$, en représentant par h la différence de niveau que présente le mercure dans les deux branches du manomètre, ou, ce qui est la même chose, la distance verticale qui sépare les deux plans horizontaux

passant, l'un par b, l'autre par c (fig. 30). Or, d'après la loi de Mariotte, on a $V : V + v :: H - h : H$, formule dans la quelle tout est connu, à l'exception de V, qui est donné par l'équation $V = v \frac{(H - h)}{h}$ (1).

B. *Par compression.* — 1° Le ballon étant ajusté hermétiquement au moyen du collier à gorge, et le robinet d'en haut étant ouvert, verser du mercure dans le manomètre, jusqu'à ce que le niveau commun soit en b, b' (fig. 31). Fermer alors le robinet r : le volume de l'air confiné est $V + v$, et sa pression est H.

2° Verser du mercure par la branche ouverte, jusqu'à ce que le niveau, qui s'élève inégalement dans les deux branches, soit arrivé, dans la branche de gauche, à l'affleurement exact du point a (fig. 32). Si, à ce moment, le niveau est en c' dans la branche de droite, et si l'on appelle h' la différence de niveau ou la distance verticale qui sépare les deux plans horizontaux passant l'un par a, l'autre par c', le nouvel état d'équilibre correspond, pour le volume, à V, et, pour la pression, à $H + h'$. On peut donc poser, d'après la loi de Mariotte, $V + v : V :: H + h' : H$, formule dans laquelle tout est connu, à l'exception de V, qui est donné par l'équation $V = v \frac{H}{h'}$.

Cette seconde valeur de V fournit un contrôle de la précédente. On peut, d'ailleurs, prendre la moyenne des deux évaluations; et il est à remarquer que cette détermination de V, de même que celle de v, est obtenue une fois pour toutes, au moins quand on opère avec le même appareil.

III. *Détermination du volume* x *occupé par le corps solide que l'on introduit dans le ballon.* — 1° Détacher le ballon B, et, après y avoir introduit le corps solide dont on veut connaître le volume x, l'adapter de nouveau à l'appareil en rendant la fermeture aussi hermétique que possible au moyen du collier à gorge.

2° Le robinet r étant ouvert, et le robinet R étant placé dans la

(1) h exprimant la distance verticale qui sépare les plans horizontaux passant par les deux surfaces libres du mercure, on peut obtenir sa mesure, soit directement au moyen d'une règle graduée, soit indirectement au moyen d'un cathétomètre donnant le cinquantième de millimètre. L'erreur absolue que l'on peut commettre dans cette mesure est toujours la même, quelle que soit la valeur de h. Il y a donc intérêt à rendre cette valeur aussi grande que possible, ou, en d'autres termes, à opérer sur un volume aussi grand que possible du corps à expérimenter. Le résultat définitif s'en trouve d'autant plus exact.

position n° 1, verser du mercure par la branche ouverte, jusqu'à ce que le niveau commun affleure, comme dans la figure 29, aux traits de repère supérieurs a, a'. Si, à ce moment, on ferme le robinet r, il est évident que l'air confiné a un volume $V - x$, et qu'il est à la pression H.

3° Donner au robinet R la position n° 4, et laisser couler doucement le mercure, jusqu'à ce que son niveau dans la branche de

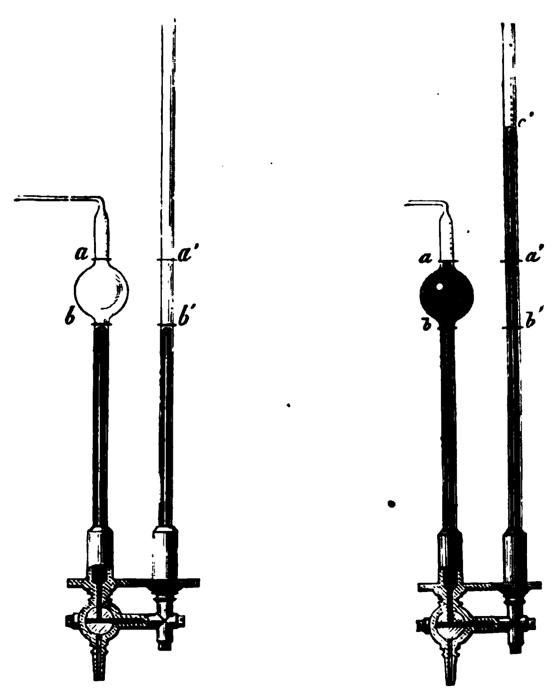


FIG. 31 et 32. — Disposition successive du mercure dans les deux branches du manomètre, lorsqu'on opère par compression.

gauche soit arrivé, comme dans la figure 30, à l'affleurement exact du point b. A ce moment, le niveau, dans la branche de droite, sera nécessairement plus bas qu'il ne l'était dans cette figure, puisque le volume d'air d'où l'on est parti est plus petit qu'il ne l'était dans la précédente expérience. Supposons qu'il soit situé en un point c'' au-dessous du point c, et représentons par h'' la différence de niveau ou la distance verticale qui sépare les deux plans horizontaux passant l'un par b, l'autre par c'', le nouvel état d'équilibre

correspond, pour le volume de l'air, à $V - x + v$, et, pour la pression, à $H - h''$. On peut donc poser, d'après la loi de Mariotte, $V - x : V - x + v :: H - h'' : H$, formule dans laquelle tout est connu, à l'exception de x, qui est donné par l'équation $x = V - v \frac{(H - h'')}{h''}$.

Ici, comme dans la précédente détermination, on peut opérer successivement par dilatation et par compression, et contrôler les deux résultats l'un par l'autre. La valeur de x étant ainsi obtenue, si le poids du corps introduit dans le ballon est p, sa densité d est donnée, d'après les indications précédentes, par la formule $d = \frac{p}{x}$.

Considérations sur les deux procédés par dilatation et par compression. — En comparant les deux formules par dilatation et par compression, on en peut déduire une expression nouvelle de la valeur de V, expression qui renferme à la fois les valeurs de h et de h', mais dans laquelle on ne voit plus figurer H.

En effet, les deux valeurs de V étant, par dilatation $v \frac{(H - h)}{h}$, et par compression $v \frac{H}{h'}$, il est évident que les quantités qu'elles représentent sont égales entre elles, en sorte que l'on peut poser $\frac{H - h}{h} = \frac{H}{h'}$, ou, ce qui est la même chose, $\frac{H - h}{H} = \frac{h}{h'}$. Il suit de là que le rapport $\frac{V}{V + v} = \frac{H - h}{H}$ peut être remplacé par le rapport $\frac{V}{V + v} = \frac{h}{h'}$, et on en déduit alors l'expression $V = v \frac{h}{h' - h}$ (1).

Lorsqu'on détermine la valeur de V au moyen de cette formule, qui comprend à la fois h et h', on reconnaît facilement que l'erreur commise sur l'une ou sur l'autre de ces mesures est plus grave que celle que l'on peut commettre sur l'observation de la hauteur barométrique elle-même. Il s'ensuit que la première et la seconde formule, qui toutes deux comprennent H, mais qui n'admettent

(1) L'égalité entre les deux formules par dilatation et par compression donne aussi $\frac{H}{H - h} = \frac{H + h'}{H}$, ce qui correspond à $1 + \frac{h}{H - h} = 1 + \frac{h'}{H}$, ou, ce qui est la même chose, à $\frac{h}{H - h} = \frac{h'}{H}$. Si l'on multiplie les deux termes de cette équation par H, et si on les divise par h, on a $\frac{H}{H - h} = \frac{h'}{h}$. On peut donc remplacer le rapport $\frac{H}{H - h}$ par son égal $\frac{h'}{h}$. La relation que la loi de Mariotte établit entre les volumes et les pressions devient alors $V : V + v :: h' : h$, et l'on en déduit, comme équation finale, $V = v \frac{h}{h' - h}$. Cette expression est la même que celle présentée plus haut, et on voit qu'en effet elle dispense de l'observation du baromètre, pourvu qu'on détermine successivement h et h'.

qu'une seule des deux valeurs h ou h', conduisent, toutes choses égales d'ailleurs, à un résultat plus approché de la vérité, que la troisième, qui supprime H, mais qui comprend à la fois h et h'. L'avantage de supprimer l'observation barométrique est donc un avantage plus apparent que réel, et nous n'indiquons la formule qui lui correspond que pour le cas où l'observateur n'aurait pas de baromètre à sa disposition.

Il est à remarquer, d'ailleurs, que cette élimination de H exige que la pression barométrique se maintienne constante pendant la durée des deux expériences qui fournissent h et h', tandis que cette pression varie toujours, et que souvent même elle varie dans des limites assez étendues pour qu'on ne puisse se dispenser d'en tenir compte.

Précautions à prendre dans l'emploi du voluménomètre. — 1° *Température.* — La loi de Mariotte sur laquelle repose l'emploi du voluménomètre n'est d'une application possible qu'autant que la température reste constante pendant la durée de chaque expérience. Il est évident, en effet, qu'à partir du moment où l'air est confiné par la fermeture du robinet supérieur, son volume doit se modifier par la seule influence des variations thermométriques extérieures; et les valeurs de h et de h' exprimant alors des résultats complexes qui dépendent tout à la fois de la température et de la pression, on ne peut plus établir avec certitude les relations qui les rattachent l'une et l'autre à la valeur de H.

Le moyen de remédier à cet inconvénient est d'installer l'appareil dans une pièce dont la température soit aussi constante que possible, et de donner à chaque expérience une durée assez courte pour que la variation de température, si elle a lieu, n'exerce qu'une influence insensible sur le résultat observé.

2° *Etat hygrométrique de l'air.* — Si l'air confiné dans le voluménomètre est humide, et si la quantité de vapeur d'eau qu'il renferme est celle qui convient à la saturation, le résultat obtenu par dilatation et par compression est très-notablement différent. C'est qu'en effet, dans l'un comme dans l'autre cas, la force élastique se maintient exactement la même, représentant toujours le maximum de tension F pour la température t que nous supposons invariable. Elle ne suit donc pas la loi de Mariotte, comme l'air qui

l'accompagne, et il en résulte un désaccord nécessaire entre les chiffres qui représentent le volume de l'air humide, suivant que ce volume est déterminé par dilatation ou par compression.

Si l'air confiné dans le ballon du voluménomètre n'est que très-peu humide, ou, ce qui est la même chose, si la vapeur qu'il renferme est loin du terme où sa force élastique est égale à la tension maxima F, cette vapeur suivant alors la loi de Mariotte comme l'air lui-même, l'influence qu'elle exerce sur le résultat est excessivement faible, et on observe une concordance presque absolue entre les deux volumes déterminés par h et par h'.

Dans ce cas, cependant, la présence de la vapeur d'eau dans l'air, si faible que soit sa proportion, peut encore avoir un inconvénient réel, si la substance dont il s'agit de prendre la densité est très-hygrométrique. Supposons, en effet, qu'il s'agisse de magnésie calcinée, ou de certains sels déliquescents, tels que le chlorure de calcium ou l'acétate de potasse : l'absorption graduelle de la vapeur d'eau contenue dans l'air confiné va diminuer progressivement le volume que le gaz occupe sous la même pression ; en sorte qu'ici, comme dans le cas précédent, l'application de la loi de Mariotte ne fournira qu'un résultat inexact. Pour remédier à cet inconvénient, on adapte à la partie supérieure du voluménomètre un tube en caoutchouc qui fait communiquer le ballon avec un appareil desséchant rempli de ponce imbibée d'acide sulfurique. On peut ainsi amener l'air de ce ballon à l'état de siccité presque absolue, tout en le maintenant à la pression H sous le volume V.

Si l'emploi de l'air sec est indispensable quand il s'agit de substances très-avides d'eau, comme la magnésie calcinée ou le chlorure de calcium fondu, il est nuisible au contraire lorsqu'on a affaire à des substances qui, admettant dans leur composition une quantité considérable d'eau, abandonnent celle-ci à l'air sous forme de vapeur, et avec une facilité d'autant plus grande que l'air est plus sec. Certains sels de soude, tels que le carbonate, le phosphate, le sulfate, sont particulièrement dans ce cas. Placés dans un air sec, ils abandonnent peu à peu l'eau de cristallisation qu'ils contiennent, et qui forme plus de la moitié de leur poids ; en sorte que, contrairement à ce qui arrivait dans le cas précédent, l'air confiné se trouve occuper un volume plus grand que celui qu'il devrait occuper sous la même pression.

Il est donc indispensable, pour obtenir un résultat aussi exact que possible, d'avoir égard à l'état hygrométrique de l'air sur lequel on opère, et de modifier au besoin cet état hygrométrique, de manière à annuler ou, tout au moins, à affaiblir dans un très-grand rapport l'influence exercée par la nature particulière des corps soumis à l'essai.

Matières filamenteuses. — Lorsque les substances dont on doit prendre la densité sont formées de fibres juxtaposées, comme le coton, la laine, le fil, elles retiennent dans leurs pores une grande quantité d'air que l'eau ne déplace que très-difficilement dans le procédé du flacon. Le voluménomètre, appliqué à ces substances, présente des avantages qu'on ne peut méconnaître; et il en est de même pour les différentes espèces de bois, pour les divers tissus organiques. La seule précaution à prendre est de réduire la substance en fragments assez ténus pour que l'air, qu'elle tenait emprisonné, puisse se dégager librement et se mêler à celui que contient le ballon du voluménomètre (1).

Données d'une expérience pratiquée sur la fécule de pomme de terre par le procédé du voluménomètre.

Soient :

v.....	Capacité de la partie renflée du manomètre, comprise entre les deux traits de repère..	37^{cc}.8
H	Pression barométrique au moment de l'expérience (hauteur corrigée)...............	765^{mm}.0
h.....	Différence de niveau que présente le mercure dans les deux branches du manomètre, quand on opère par dilatation (hauteur corrigée)............................	153 0
h'....	Différence de niveau que présente le mercure dans les deux branches du manomètre, quand on opère par compression (hauteur corrigée)............................	191 2

(1) Il y a, toutefois, quelques corps très-spongieux, comme le liége, pour lesquels on ne peut atteindre la limite de division nécessaire. Quel que soit le degré de finesse de sa poudre, l'air ne s'en dégage toujours qu'avec une lenteur extrême, et on ne peut prolonger l'expérience sans s'exposer aux conséquences fâcheuses d'une variation de température. On ne peut donc compter sur la précision du résultat, lorsqu'il s'agit de pareils corps, qui, heureusement, sont peu nombreux.

Si l'on représente par V le volume de l'air contenu dans le ballon et ses appendices jusqu'au trait supérieur du manomètre, on aura pour sa valeur :

$$\text{Par dilatation... } V = v\frac{(H-h)}{h} = 151^{cc}.2$$

$$\text{Par compression } V = v\frac{H}{h'} = 151\ \ 2$$

Moyenne : $151^{cc}.2$

Soient maintenant :

p..... Poids de la fécule de pomme de terre introduite dans le ballon .... 50^{gr}

h''.... Nouvelle valeur de la différence de niveau, quand on opère par dilatation (hauteur corrigée)................................ $186^{mm}.0$

h'''... Nouvelle valeur de la différence de niveau, quand on opère par compression (hauteur corrigée) .... $244^{mm}.6$

Si, *v* et H étant les mêmes que dans la détermination précédente, on représente par V' le volume de l'air contenu dans le ballon et ses appendices après l'introduction de la fécule, on aura pour sa valeur :

$$\text{Par dilatation... } V' = v\frac{(H-h'')}{h''} = 117^{cc}.6$$

$$\text{Par compression. } V' = v\frac{H}{h'''} = 118\ \ 2$$

Moyenne : $117^{cc}.9$

Il est évident, en comparant les deux déterminations successives de V et de V' que V — V' exprime le volume d'air déplacé, et par conséquent le volume *x* des 50 grammes de fécule qui ont été introduits dans le ballon.

Si donc *d* représente la densité ou le poids spécifique de la fécule de pomme de terre, on a, d'après les considérations précédemment exposées :

$$d = \frac{p}{V-V'} = \frac{50}{33.3} = 1.501.$$

Ce chiffre est exactement celui que M. Grassi a obtenu dans les expériences très-soignées qu'il a faites au moyen du voluménomètre (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3ᵉ série, XI, 184). C'est aussi celui que nous avons admis dans notre tableau des densités pour les corps qui ne supportent l'immersion dans aucun liquide.

NOTE ADDITIONNELLE

Concernant la densité des solides et des liquides, et les corrections qu'on doit faire subir aux résultats obtenus.

Dans toutes les manipulations qui ont pour objet la densité des solides et des liquides, il y a des corrections à faire subir aux résultats obtenus, lorsqu'on veut leur donner toute la rigueur désirable. Ces corrections se rapportent : 1° à la perte de poids que les corps éprouvent par le seul fait de leur immersion dans l'air; 2° à la température que possèdent le liquide et le corps plongé au moment de l'observation. Sur le second point, nous n'aurons que peu de chose à dire, l'influence de la température ayant été déjà, en grande partie, appréciée dans les chapitres qui précèdent.

I. *Perte de poids dans l'air.* — D'après le principe d'Archimède qui s'applique aux gaz comme aux liquides, la perte de poids que les corps éprouvent par le seul fait de leur immersion dans l'air est égale au poids du volume d'air qu'ils déplacent. Si donc, lorsqu'on fait une pesée dans l'air, le corps que l'on pèse et le poids marqué qui lui fait équilibre avaient exactement le même volume, la masse d'air déplacée étant la même de part et d'autre, la perte de poids serait également la même; et, comme les poids marqués pèsent réellement dans le vide le nombre de grammes ou de fractions de gramme qui est inscrit sur chacun d'eux, le poids du corps serait lui-même représenté par ce nombre, et la pesée serait exacte.

Mais ce n'est pas là le cas habituel. Les volumes des deux corps qui se font équilibre sont, en général, différents, et déterminent, par conséquent, des pertes de poids différentes. L'erreur qui en résulte pour l'exactitude de la pesée n'est jamais bien considérable, et elle est même assez faible, dans la plupart des cas, pour pouvoir être négligée. Mais il est des circonstances où il est nécessaire d'en tenir compte, et il importe de connaître le moyen d'effectuer la correction.

Supposons un corps dont le poids réel, c'est-à-dire le poids dans

le vide, soit p; si sa densité est d, son volume sera nécessairement $\frac{p}{d}$, et le poids de l'air qu'il déplacera sera $\frac{p}{d}\,0^{gr}.001293$, en supposant, toutefois, que cet air soit dans les conditions normales (1). La masse, ordinairement en laiton, qui lui fait équilibre, et qui a P pour poids et D pour densité, éprouve, par la même cause, une perte de poids représentée par $\frac{P}{D}\,0^{gr}.001293$. Les poids apparents du corps et de la masse de laiton qui lui fait équilibre sont donc :

Pour le corps pesé............ $p - \frac{p}{d}\,0^{gr},001293$

Pour la masse de laiton....... $P - \frac{P}{D}\,0^{gr},001293$

Et puisque l'équilibre entre ces deux poids apparents a réellement lieu dans l'air, on peut poser l'égalité $p - \frac{p}{d}\,0.001293 = P - \frac{P}{D}\,0.001293$, ou plus simplement $p\left(1 - \frac{0.001293}{d}\right) = P\left(1 - \frac{0.001293}{D}\right)$. De cette formule, où tout est connu, à l'exception de p, on déduit $p = P\,\frac{(D - 0.001293)\,d}{(d - 0.001293)\,D}$.

En mettant à la place de $0^{gr},001293$ le poids a du centimètre cube d'air déterminé pour les conditions de l'expérience, on a la formule générale et définitive :

$$p = P\,\frac{(D - a)\,d}{(d - a)\,D}.$$

La conséquence qui découle de cette formule est la suivante : Lorsque la densité du corps à peser est plus petite que celle des poids marqués, le poids réel de ce corps est plus grand que son poids apparent; c'est le contraire qui a lieu dans le cas inverse.

Ainsi, en supposant deux masses, l'une de soufre, l'autre de platine, faisant séparément équilibre dans l'air à un même poids P

(1) On dit que l'air est dans les conditions normales quand il est absolument sec, à 0°, et à 760^{mm}. Il pèse alors $0^{gr},001293$ sous le volume d'un centimètre cube. Mais lorsqu'il est dans d'autres conditions, sa densité se modifie. S'il est, par exemple, à la température t, à la pression H et à l'état hygrométrique E, son poids x sous le volume d'un centimètre cube devient $x = 0^{gr},001293\,\frac{(H - \frac{3}{8}FE)}{760\,(1 + at)}$. F représente ici la tension maxima de la vapeur d'eau pour la température t. Si l'air était saturé de vapeur, le poids x' du centimètre cube, toujours à t et à H, deviendrait $x' = 0^{gr},001293\,\frac{(H - \frac{3}{8}F)}{760\,(1 + at)}$.

de laiton, si l'on vient à effectuer la pesée dans le vide, le poids réel de la masse de soufre devient supérieur à P, tandis que celui de la masse de platine devient, au contraire, inférieur à P.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que l'influence exercée par la perte de poids dans l'air est d'autant plus marquée que la densité du corps est moins considérable. Pour donner une idée de son importance, nous allons calculer le poids réel d'un morceau de soufre dont le poids apparent est de 100 grammes, l'équilibre étant établi au moyen de poids marqués en laiton dont la densité est 8.8. Nous supposerons que l'air est dans les conditions normales, et que la densité du soufre est 2.0.

Conformément aux données de la formule générale, le poids réel p du soufre est fourni par l'équation :

$$p = 100^{gr} \frac{(8.8 - 0^{gr}.001293) \times 2.0}{(2.0 - 0^{gr}.001293) \times 8.8} = 100^{gr},05.$$

On voit ainsi que, dans le cas du soufre équilibré par le laiton, le poids réel est supérieur au poids apparent de $\frac{1}{2000}$. Pour un autre corps qui aurait une densité voisine de celle qui appartient à l'eau, l'écart serait double de ce qu'il est pour le soufre, et le poids apparent serait trop faible de $\frac{1}{1000}$. Ce sont là des quantités qui ne sont pas toujours négligeables.

II. *Température du liquide et du corps plongé, au moment de l'observation.* — La densité des corps solides ou liquides se rapporte toujours à celle de l'eau distillée prise à son maximum de densité, c'est-à-dire à $+4°$. Nous avons dit précédemment (première manipulation, page 7) comment on fait la correction relative à la température de l'eau, quand cette température diffère de $+4°$. En effectuant cette correction, on a la densité que le corps possède pour la température de l'observation. Mais il est évident que cette densité varie selon le degré du thermomètre auquel elle se rapporte.

Pour avoir des données qui soient comparables autant que possible, on a coutume de ramener à la température 0° les densités obtenues à toute autre température t.

Si l'on suppose que le corps sur lequel on opère se dilate régu-

lièrement, et que K représente son coefficient de dilatation, c'est-à-dire la fraction du volume à 0° dont il augmente pour chaque degré du thermomètre, on a, d'après la relation qui existe entre les densités et les volumes d'une masse solide ou liquide dont le poids demeure invariable, $D_0 : D_t :: 1 + Kt : 1$, et on en déduit comme conséquence : $D_0 = D_t(1 + Kt)$.

Rien n'est donc plus facile que de calculer la densité d'un corps à 0°, quand on connaît sa densité à la température t. Mais il faut admettre une dilatation régulière, ce qui n'a jamais lieu d'une manière absolue, surtout quand il s'agit de liquides volatils, ou de solides dont la structure est irrégulière. Le mieux est, sans contredit, d'opérer directement à la température de la glace fondante, comme nous l'avons indiqué d'ailleurs, en parlant de la densité des liquides.

DEUXIÈME SECTION

CONSTRUCTION DES ARÉOMÈTRES

Le nom d'*aréomètres* (1) s'applique, comme on sait, à des flotteurs verticaux destinés à donner, tantôt la densité, tantôt l'état de concentration, tantôt la composition des liquides dans lesquels on les plonge.

On en distingue deux sortes, suivant qu'ils sont à poids ou à volume variable.

Les instruments de la première espèce portent un plateau à la partie supérieure ; leur tige est grêle et ne présente qu'un seul trait de repère ; l'affleurement a toujours lieu au même point ; la densité s'apprécie d'après le poids variable qu'il faut ajouter dans le plateau pour déterminer l'affleurement. C'est à cette première catégorie que se rattachent les aréomètres de Nicholson et de Fahrenheit dont nous avons eu occasion de parler dans les manipulations qui précèdent.

Les instruments de la seconde espèce sont dépourvus de plateau ; leur tige est graduée dans toute son étendue ; l'affleurement a lieu en un point variable ; la densité s'apprécie d'après le volume de la partie plongée. A cette deuxième catégorie se rattachent les diverses espèces de pèse-sels, de pèse-acides, de pèse-sirops, les densimètres à poids constant, l'alcoomètre centésimal, etc.

Les aréomètres à poids variable sont d'un usage peu fréquent dans les pharmacies. Leur emploi exige deux opérations consistant l'une et l'autre à chercher le nombre de grammes et la fraction de gramme qui sont nécessaires pour établir un état d'équilibre, ce qui demande tout à la fois un certain temps et une certaine habitude.

(1) Le mot d'aréomètre vient de αραιος, léger, et μετρον, mesure, parce qu'en effet les aréomètres n'avaient d'autre objet, dans l'origine, que celui d'apprécier la richesse alcoolique des liquides spiritueux, et que cette richesse était précisément en rapport avec la légèreté spécifique des liquides.

Il n'en est pas de même des aréomètres à poids constant : leurs indications s'obtiennent directement et à simple vue. Il suffit de plonger l'instrument dans un liquide et d'observer le point de la tige auquel a lieu l'affleurement : le chiffre marqué en ce point donne le résultat cherché.

Comme les aréomètres à poids constant sont les seuls qui portent une graduation, ce sont aussi les seuls que l'élève ait à construire dans le laboratoire de l'École de pharmacie. Leur construction est d'ailleurs très-simple : il suffit, pour la réaliser, de choisir un tube aréométrique, de le lester et de le graduer.

Les tubes aréométriques que l'on trouve tout préparés dans le commerce ont la forme représentée ci-contre (fig. 33). Ils comprennent trois parties distinctes, savoir : 1° une tige creuse *ab* aussi cylindrique que possible, ayant en général 20 à 25 centimètres de longueur sur un diamètre de 5 à 6 millimètres ; 2° une partie renflée qui peut être sphérique, mais qui a le plus souvent la forme cylindrique figurée de *b* en *c* ; 3° une petite ampoule *d* remplie de mercure ou de grenaille de plomb (1).

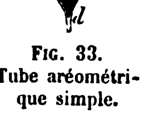


FIG. 33. Tube aréométrique simple.

Le volume de la partie renflée *bc* et le diamètre de la tige *ab* varient selon l'usage auquel l'instrument est destiné, ou plus exactement selon le degré de sensibilité que l'on veut donner à ses indications. L'aréomètre est d'autant plus sensible que sa tige est plus grêle et sa partie renflée plus volumineuse ; mais il faut remarquer qu'à mesure qu'on augmente ainsi la sensibilité d'un

(1) Cette disposition du tube est nécessitée par les conditions générales qu'il doit remplir pour fonctionner comme aréomètre. Il faut, en effet : 1° qu'il soit spécifiquement plus léger que le liquide dans lequel on le plonge ; 2° qu'en flottant à la surface de ce liquide, il s'y trouve toujours dans une position parfaitement verticale.

C'est pour remplir la première condition qu'on soude au tube *ab* la partie renflée *bc*, et c'est grâce au lest placé en *d* qu'on assure la verticalité de l'instrument. On voit, en effet, à l'inspection de la figure 34, que le centre de gravité *o* de l'aréomètre se trouvant toujours au-dessous du centre de gravité *i* de l'eau déplacée, les deux forces antagonistes, c'est-à-dire la pesanteur agissant de haut en bas suivant la direction *og*, et la poussée agissant de bas en haut suivant la direction *if*, ne peuvent être en équilibre qu'autant que leurs points d'application *o*, *i* se trouvent situés sur la même verticale.

aréomètre, on diminue le nombre des degrés interceptés par sa tige, et, par suite, celui des liquides auxquels son échelle peut s'appliquer.

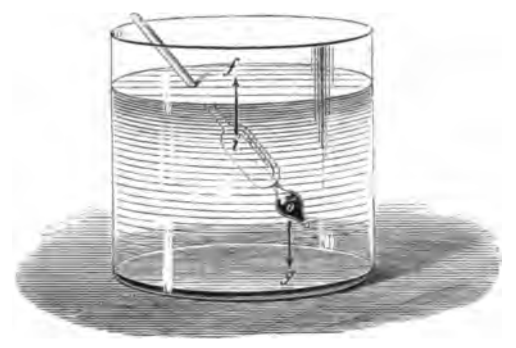


FIG. 34. — Disposition théorique pour montrer l'importance du lest.

La construction des aréomètres comprend deux manipulations distinctes : l'une est consacrée aux densimètres qui, depuis le Codex de 1866, ont remplacé les aréomètres construits d'après le système de Baumé ; l'autre a pour objet l'alcoomètre centésimal que le pharmacien emploie si fréquemment dans l'essai des alcools destinés à la préparation des teintures.

CINQUIÈME MANIPULATION

Construire deux densimètres, l'un pour les liquides plus denses, l'autre pour les liquides moins denses que l'eau. Etablir, sur l'échelle de chacun de ces deux instruments, la relation des degrés volumétriques et des degrés densimétriques.

Lorsqu'on plonge un aréomètre à poids constant dans un liquide, il s'y enfonce d'une quantité plus ou moins grande ; et, d'après tout ce qui a été dit de général dans l'article qui précède, la densité du liquide peut se déduire du volume variable de la partie plongée. Les aréomètres de cette espèce ne peuvent donc fournir

d'indications utiles qu'autant que leur tige est soigneusement graduée.

Graduation des aréomètres à poids constant. Système de Baumé. — Pendant longtemps, on a fait usage d'un procédé de graduation purement arbitraire, imaginé par Baumé; et, bien que ce procédé ne se rattache à aucun principe scientifique, nous croyons devoir le rappeler ici, à cause des services incontestables qu'il a rendus à la science et à l'industrie.

Le système de Baumé comporte deux modes de graduation, suivant que l'instrument qu'il s'agit de graduer est destiné aux liquides plus denses ou aux liquides moins denses que l'eau.

Aréomètres pour les liquides plus denses que l'eau. — On leste le tube aréométrique de manière que le point d'affleurement dans l'eau distillée à + 12°,5 ait lieu à la partie supérieure de la tige, et on marque 0° ce point d'affleurement. On plonge ensuite le tube dans une solution formée de 15 parties en poids de sel marin bien desséché pour 85 parties d'eau. Cette solution ayant, à + 12°,5, une densité égale à 1.116, l'instrument s'y enfonce moins que dans l'eau pure ; on a donc un nouveau point d'affleurement que l'on marque 15°. Cela fait, on divise en 15 parties égales l'intervalle compris entre les deux points d'affleurement, et on prolonge les divisions jusqu'à l'extrémité inférieure de la tige. Un aréomètre ainsi gradué marque 66° dans l'acide sulfurique concentré, 43° dans l'acide nitrique à quatre équivalents d'eau, 36° dans le sirop cuit au degré convenable, 21° dans l'acide chlorhydrique à 1.17 de densité, etc.

Aréomètres pour les liquides moins denses que l'eau.—On plonge le tube aréométrique dans une dissolution formée par 10 parties en poids de sel marin bien desséché pour 90 parties d'eau, et on leste de manière que l'affleurement ait lieu à la partie inférieure du tube ; on marque 0° ce point d'affleurement. On plonge ensuite l'instrument dans l'eau distillée pure à 12°,5, dont la densité est $\frac{1}{1.085}$ de celle qui appartient à la solution précédente. Il s'enfonce davantage, et on marque 10° le nouveau point d'affleurement. On partage enfin l'intervalle en 10 parties égales qui constituent les degrés de l'aréomètre, et on prolonge la graduation jusqu'au sommet de la tige. Un aréomètre ainsi gradué marque 65° dans

l'éther anhydre, 47°,5 dans l'alcool absolu, 22°,5 dans l'ammoniaque à 0.92 de densité, etc.

Comme on le voit, ces instruments sont gradués d'après des règles de pure convention. Les chiffres inscrits sur leur tige n'ont aucun rapport avec la densité des liquides dans lesquels on les plonge, et ce n'est que par un calcul plus ou moins compliqué que l'on peut parvenir à la connaître. Il existe, il est vrai, pour l'usage des laboratoires, des tables qui donnent la densité correspondant à chacun des degrés marqués par ces deux sortes d'aréomètres (1) ; mais la nécessité d'y recourir donne un certain prix aux deux formules suivantes, qui conduisent à des résultats suffisamment approchés :

En appelant d la densité du liquide soumis à l'essai, et n le chiffre de la graduation de Baumé qui correspond à l'affleurement, on a :

Pour les liquides plus denses....... $d = \frac{144}{144 - n}$

Pour les liquides moins denses....... $d = \frac{128}{128 + n}$

Inconvénients de la graduation de Baumé. — Ainsi que nous l'avons dit plus haut, les aréomètres de Baumé ont rendu des services importants à la science et à l'industrie. Il faut reconnaître, en effet, que, s'ils ne fournissent aucune notion directe sur la densité des liquides dans lesquels on les plonge, ils donnent au moins des repères excellents pour juger de l'état de concentration de certaines liqueurs, de certaines solutions salines ; et cette notion suffit dans un grand nombre de circonstances, lorsqu'il s'agit, par exemple, de la cuite des sirops et de la cristallisation des sels.

Mais à l'inconvénient de ne donner ni le poids spécifique des liquides, ni la proportion relative des éléments qui les constituent, le système de graduation de Baumé joint les deux suivants, qui ont aussi leur importance :

(1) Ces tables se trouvent dans la plupart des traités classiques, et dans le Codex de 1866 en particulier. Mais il résulte d'expériences nombreuses et délicates, publiées récemment par MM. Berthelot, Coulier et d'Alméida, que les valeurs qu'elles présentent ne sont pas exactes. Nous donnerons à la fin de l'ouvrage la nouvelle table dressée par ces chimistes : on y trouvera la relation précise qui existe entre les degrés de l'aréomètre de Baumé et le poids du litre de liquide pesé dans l'air sous la pression de 760mm et à la température de 12°,5.

1° L'échelle des aréomètres destinés aux liquides plus denses que l'eau n'a pas le même point de départ que celle des aréomètres destinés aux liquides moins denses : l'eau distillée affleure au point 0° dans le premier cas, et au point 10° dans le second ;

2° L'établissement des degrés est obtenu au moyen d'une eau salée à 15 pour 100 lorsqu'il s'agit des liquides plus denses que l'eau, et à 10 pour 100 seulement lorsqu'il s'agit des liquides moins denses.

C'est là un défaut d'identité qui est regrettable ; et il faudrait au moins, si l'on voulait conserver la graduation de Baumé, qui est passée dans les habitudes commerciales, suivre l'exemple de la pharmacopée batave qui a proposé de construire les deux échelles avec une eau salée à 10 pour 100, et de rendre le zéro commun à chacune d'elles.

Principe de la graduation densimétrique.— Le Codex de 1866, dans le but de faire disparaître les inconvénients que présente le mode de graduation de Baumé, a adopté la proposition souvent émise de graduer les aréomètres à poids constant de manière à leur faire donner directement et à simple lecture la densité des liquides dans lesquels ils sont plongés. Les instruments ainsi gradués portent le nom de *densimètres*.

Le principe d'Archimède appliqué au cas particulier des corps flottants peut s'énoncer de la manière suivante : un tube aréométrique quelconque, plongé dans un liquide, s'enfonce toujours jusqu'à ce qu'il ait déplacé un volume de liquide dont le poids soit égal au sien. Il en résulte, comme conséquence, que, si le poids du tube aréométrique demeure invariable, les volumes de liquides qu'il déplace sont en raison inverse des densités de ces liquides.

Tel est le principe fondamental auquel se rattache la graduation des densimètres, et d'après lequel on construit aujourd'hui les deux sortes d'aréomètres destinés aux liquides plus denses et aux liquides moins denses que l'eau.

I. *Densimètres pour les liquides plus denses que l'eau.* — 1° Plonger le tube aréométrique dans l'eau distillée, et lui donner le lest convenable pour que l'affleurement ait lieu dans la partie supérieure de la tige à un centimètre environ de l'extrémité ou-

verte (fig. 35). Ce lest est fourni au moyen de grains de plomb que l'on fait tomber dans la capsule inférieure et que l'on maintient ensuite à l'aide d'un peu de coton.

2° Introduire dans la tige une petite bande de papier présentant des divisions arbitraires, et noter celle de ces divisions à laquelle correspond l'affleurement dans l'eau distillée.

3° Plonger le tube aréométrique dans un liquide dont la densité

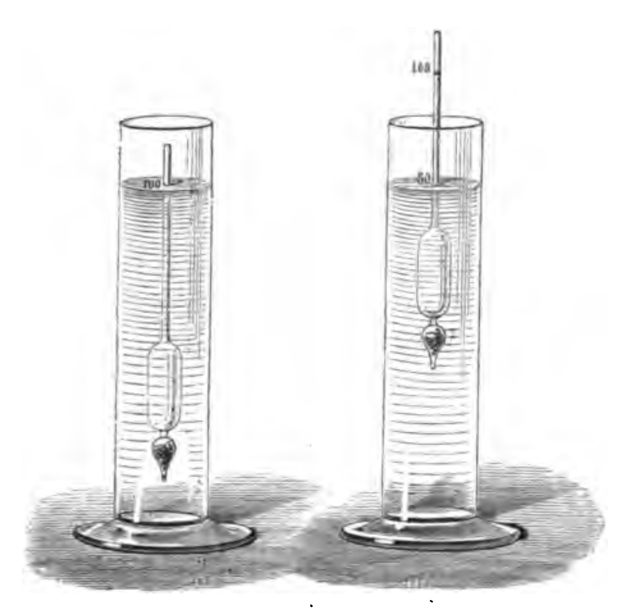


FIG. 35 et 36. — Densimètres pour les liquides plus denses que l'eau (*).

soit exactement $1.25 = \frac{5}{4}$ (1) ; il s'enfoncera jusqu'à ce qu'il ait déplacé un volume de ce liquide égal aux $\frac{4}{5}$ ou aux 80 centièmes de l'eau précédemment déplacée (fig. 36). On notera la division de l'échelle arbitraire à laquelle correspond le nouvel affleurement.

4° Enlever la bande à divisions arbitraires, et construire, à son aide, l'échelle définitive du densimètre.

Pour cela, on mesure, au moyen d'un compas, l'intervalle qui sépare les deux divisions correspondant aux points d'affleurement.

(*) Fig. 35. Affleurement dans l'eau. — Fig. 36. Affleurement dans un liquide de densité = 1.25.

(1) On obtient un liquide de cette espèce en mêlant 33 grammes d'acide sulfurique concentré avec 67 grammes d'eau, et laissant refroidir le mélange.

On porte cet intervalle sur la feuille de papier blanc où doit être tracée l'échelle définitive. Le trait supérieur est marqué 100°; le trait inférieur est marqué $100 \times \frac{4}{5} = 80$. L'espace intermédiaire est ensuite divisé en 20 parties égales (1) qui constituent les degrés *volumétriques* de l'instrument, et on continue les divisions jusqu'au bas de la tige (fig. 37, graduation de gauche).

D'après le second principe énoncé plus haut, on peut transformer les degrés volumétriques en degrés *densimétriques* au moyen d'une simple proportion. Par exemple, l'instrument, plongé dans un liquide, s'y enfonce jusqu'au degré volumétrique 80° ; cela veut dire que 80 cent. cubes de ce liquide ont exactement le même poids que 100 cent. cubes d'eau. Et comme, à poids égal, les densités sont en raison inverse des volumes, la densité du nouveau liquide, comparée à celle de l'eau, prise pour unité, est $1 \times \frac{100}{80} = 1.25$. En regard du degré volumétrique 80°, on pourra donc inscrire directement le degré densimétrique 1.25 (fig. 37, graduation de droite). On pourra calculer de même tous les degrés densimétriques correspondant aux degrés volumétriques fournis par l'observation directe, en s'arrêtant à la seconde décimale, et négligeant l'influence de la température (2). On aura ainsi un aréomètre à double graduation, volumétrique et densimétrique.

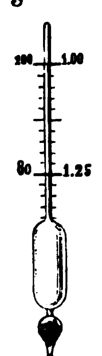


Fig. 37. — Densimètre gradué, présentant les divisions volumétriques et densimétriques.

(1) La figure 37 n'en représente que dix; mais chacune de ces divisions correspond à deux degrés.

(2) Pour peu qu'on réfléchisse aux conséquences du principe qui sert de point de départ à la graduation des densimètres, on reconnait qu'il est nécessaire de passer par les chiffres volumétriques, avant d'arriver à ceux qui représentent la densité des liquides.

Supposons, en effet, une série de liquides de densités différentes, croissant comme les nombres 10, 11, 12, 13, 14, 15 : un tube aréométrique plongé successivement dans chacun d'eux s'enfoncera de moins en moins; et, d'après le rapport inverse que le principe fondamental établit entre les volumes spécifiques et les densités, le volume de la partie plongée décroîtra progressivement comme les nombres fractionnaires $\frac{1}{10}, \frac{1}{11}, \frac{1}{12}, \frac{1}{13}, \frac{1}{14}, \frac{1}{15}$, ou comme les nombres entiers 1000, 909, 833, 769, 714, 667. Il suffit de comparer ces nombres pour reconnaître que l'intervalle qui les sépare est variable, et que l'étendue volumétrique occupée par chaque degré est successivement 91, 76, 64, 55, 47.

Si donc les divisions volumétriques sont équidistantes sur une tige supposée parfai-

5° Rouler sur elle-même, dans le sens de sa longueur, la bande de papier qui représente l'échelle définitive, et l'introduire à frottement dans la tige creuse du densimètre. On la fait glisser dans l'intérieur de cette tige jusqu'à ce que le point 100° de la graduation corresponde exactement à l'affleurement dans l'eau distillée ; et on s'assure de même que le point 80°, si l'échelle est marquée en volumes, ou 1.25 si elle est marquée en densités, correspond à l'affleurement dans le second liquide. On fixe alors l'échelle dans cette position à l'aide d'un peu de cire à cacheter.

6° Fermer à la lampe l'extrémité supérieure de la tige, en ayant soin de n'enlever aucune partie de la masse vitreuse pour ne pas changer le poids de l'instrument. Il importe de garantir le sommet de l'échelle et de le préserver de la carbonisation en entourant la partie de la tige qui lui correspond, soit d'une petite feuille d'étain, soit simplement d'un papier mouillé.

II. *Densimètres pour les liquides moins denses que l'eau.* — 1° Lester le tube densimétrique de manière que le point d'affleurement dans l'eau distillée ait lieu dans la partie la plus basse de la tige (fig. 38). Noter la division de l'échelle arbitraire à laquelle il correspond.

2° Plonger ensuite ce même tube dans un liquide dont la densité soit exactement $0.80 = \frac{4}{5}$ (1). Il s'enfoncera jusqu'à ce qu'il ait déplacé un volume de liquide égal aux $\frac{5}{4}$ du volume de l'eau précédemment déplacée (fig. 39). On notera la division de l'échelle arbitraire à laquelle correspond le nouvel affleurement.

3° Enlever l'échelle arbitraire, et la remplacer par une échelle définitive que l'on construit comme précédemment en reportant sur une bande de papier blanc l'intervalle compris entre les deux points d'affleurement : en regard du premier de ces points, on inscrit le chiffre 100; en regard du second, on marque le chiffre $125 = (100 \times \frac{5}{4})$, et on divise l'intervalle en 25 parties égales qui représentent les degrés volumétriques. On peut de même, par une

tement cylindrique, les degrés densimétriques sont au contraire inégalement espacés, et leur position sur l'échelle ne peut être tracée d'une manière exacte qu'autant qu'on connaît les degrés volumétriques auxquels ils correspondent. La discussion précédente montre, d'ailleurs, que l'intervalle qui sépare les degrés densimétriques diminue de plus en plus à mesure qu'on se rapproche davantage de l'extrémité inférieure de l'échelle.

(1) L'alcool à 97 degrés centésimaux présente cette condition.

simple proportion, mettre à la place des degrés volumétriques les degrés densimétriques qui leur correspondent.

4° Introduire cette échelle dans la tige de l'instrument ; et, après l'avoir fixée dans la position convenable, fermer à la lampe, comme il a été dit plus haut.

III. *Construction d'un densimètre au moyen d'un étalon.* — Le tube aréométrique étant convenablement lesté, et sa tige renfer-

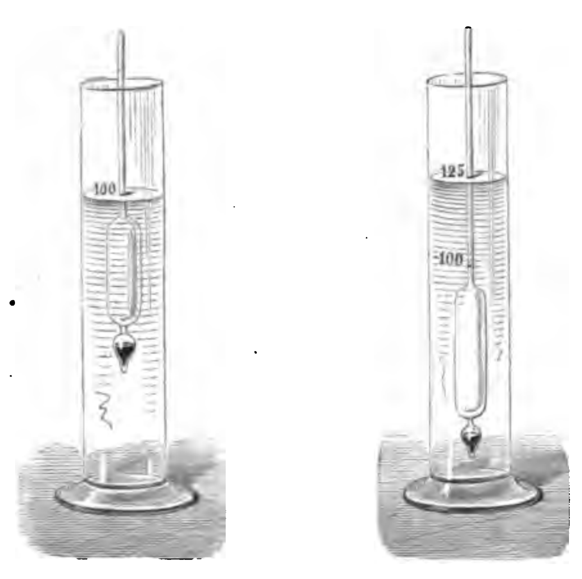


FIG. 38 et 39. — Densimètres pour les liquides moins denses que l'eau (*).

mant une échelle graduée à divisions arbitraires, on le plonge successivement dans l'eau et dans un second liquide dont le tube étalon donne le volume spécifique et la densité. L'intervalle entre les deux points d'affleurement est divisé sur l'échelle définitive en autant de degrés volumétriques qu'en comporte le tube étalon. On continue la graduation au delà du point correspondant au second liquide, et on termine en pratiquant la série d'opérations précédemment décrites. En regard des degrés volumétriques, on inscrit les degrés densimétriques qui leur correspondent.

(*) Fig. 38. Affleurement dans l'eau. — Fig. 39. Affleurement dans un liquide de densité = 0.80.

Conditions à observer dans la construction des densimètres. — 1° Le tube aréométrique doit être choisi conformément au degré de sensibilité que l'on veut donner à l'appareil. Cette sensibilité dépend, ainsi que nous l'avons dit, du rapport qui existe entre le volume extérieur de la tige et celui du renflement placé au-dessous d'elle. Elle est d'autant plus grande que la tige est plus grêle et le renflement plus considérable En comparant, à ce point de vue, les deux densimètres A et B (fig. 40), on voit que le second est deux fois plus sensible que le premier, puisque chaque degré densimétrique occupe sur la tige une étendue deux fois plus considérable. Le densimètre B sera donc préférable pour tous les liquides dont le poids spécifique se trouve compris entre 1.00 et 1.20. Mais ses indications ne s'étendant pas au delà de ces limites, son emploi sera plus restreint que celui du tube A, qui embrasse tous les poids spécifiques compris entre 1.00 et 1.40.

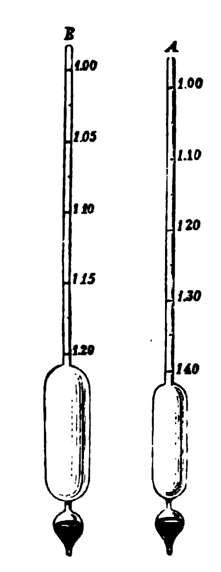


Fig. 40. — Densimètres de sensibilité différente.

2° Lorsqu'on construit des densimètres à indications très-restreintes et, par conséquent, très-sensibles, le degré densimétrique inscrit sur la tige devant comprendre la troisième décimale ou le chiffre des millièmes, il devient indispensable de tenir compte de la température, dont on néglige l'influence dans les cas ordinaires. Il est à remarquer, toutefois, que, dans un grand nombre de circonstances, l'effet de la capillarité ou de la *tension superficielle* (1) du liquide rend illusoire la rigueur d'une pareille détermination.

3° La tige du densimètre doit être parfaitement nette, afin que

(1) Les pressions que détermine l'attraction moléculaire dans une masse liquide, sont bien différentes, suivant que les molécules sur lesquelles elle s'exerce, sont situées sur la surface même du liquide ou au-dessous de cette surface. Dans ce dernier cas, chaque molécule, sollicitée dans toutes les directions à la fois par des forces égales et de sens opposé, se comporte exactement comme si l'attraction moléculaire n'existait pas. A la surface, au contraire, les molécules, n'étant attirées que dans une seule direction, subissent une action de haut en bas, sans qu'aucune force les sollicite à se diriger dans le sens opposé. Elles éprouvent donc une tension particulière que n'éprouvent pas les autres molécules, et c'est à cette tension qu'on a donné le nom de *tension superficielle*.

la capillarité, ne rencontrant aucun obstacle, puisse déterminer entre le solide et le liquide tout l'effet d'adhésion qu'elle est capable de produire (1). La présence d'une quantité, même impondérable, de matière grasse, soit sur les doigts de l'opérateur, soit sur la paroi du vase, soit sur la tige de l'instrument, peut avoir une influence considérable pour modifier la graduation. C'est pour éliminer, autant que possible, cette cause d'erreur, que les constructeurs ont, depuis longtemps, adopté l'usage d'ajouter à l'eau distillée dont ils se servent pour marquer le zéro quelques gouttes d'alcool qui ne modifient pas sa densité d'une manière sensible, mais qui diminuent dans un très-grand rapport l'influence de la tension superficielle sur l'affleurement réel du liquide.

4° L'aréomètre doit être parfaitement cylindrique, c'est-à-dire que sa tige doit avoir partout le même diamètre extérieur. C'est à cette condition seulement que des longueurs égales correspondent à des volumes égaux de liquide déplacé. On reconnaît qu'il en est ainsi lorsque, plongé dans un liquide, l'aréomètre s'enfonce proportionnellement aux poids dont on charge sa portion surnageante.

La graduation des densimètres demande trop d'exactitude pour qu'on puisse avoir confiance dans les instruments fournis par le commerce. Ceux-ci sont, en général, fabriqués à la douzaine et à bas prix (2), et si, dans le nombre, il s'en trouve un qui soit exact, c'est plutôt l'effet du hasard que celui du soin apporté dans sa construction.

Usage des densimètres. — Les densimètres, par la facilité de leur

(1) Quand on plonge dans l'eau un aréomètre de verre dont la tige est parfaitement nette, on sait que la surface liquide se relève le long de cette tige jusqu'à une certaine hauteur, formant une sorte d'anneau qui adhère au verre, et auquel se trouve suspendu le ménisque. Or, en ayant égard aux effets connus de la tension superficielle, on peut admettre que, sur toute la ligne de contact, entre le ménisque et la couche adhérente, s'exerce une force verticale, dirigée de haut en bas, qui tend à enfoncer l'aréomètre plus qu'il ne le ferait si le principe d'Archimède était seul en jeu. Si donc, l'aréomètre étant en équilibre, on vient, sans changer la densité du liquide, à modifier considérablement la tension superficielle qui lui appartient, il doit y avoir ascension subite de l'instrument, et c'est en effet ce que montre l'expérience.

(2) On assure que certains constructeurs livrent leurs aréomètres à raison de 4 fr., de 3 fr. et même de 1 fr. 50 la douzaine. Certes, ils ne pourraient arriver à ces conditions extraordinaires de bon marché, s'ils observaient scrupuleusement toutes les précau-

emploi et par la rapidité de leurs indications, sont d'un usage continuel dans le laboratoire du chimiste et du pharmacien. Comme les aréomètres de Baumé, dont ils ne diffèrent que par le mode de graduation et par la valeur des chiffres correspondant à chaque degré, ils sont journellement employés pour reconnaître l'état de concentration de certaines dissolutions salines ou sucrées, ce qui est un avantage considérable au point de vue des préparations pharmaceutiques et des opérations qu'elles comportent.

Le nombre des densimètres peut varier à l'infini. S'il est possible, en effet, d'étendre de plus en plus la limite de leur sensibilité, sans changer le principe qui sert de point de départ à leur graduation, on conçoit qu'on puisse construire autant de densimètres qu'il y a de liquides différents. Le commerce nous présente une multitude d'instruments de ce genre sous les noms de *pèse-acides*, *pèse-sels*, *pèse-sirops*, *pèse-vinaigres*, *pèse-huiles*, *pèse-lait*, *pèse-urines*, *pèse-alcools*, *pèse-éthers*, etc. Ces instruments diffèrent, sans doute, les uns des autres par leur destination spéciale ; mais la principale et, on pourrait dire, la seule différence qu'ils présentent au point de vue de leur graduation, est le nombre de degrés densimétriques interceptés par leur tige, et la sensibilité particulière des indications fournies par chacun d'eux.

On pourrait, sans doute, construire un densimètre qui servirait pour tous les liquides indistinctement. En choisissant un tube aréométrique dont la tige pût affleurer à la fois dans l'acide sulfurique et dans l'éther, on aurait une sorte de *densimètre universel* dont l'échelle embrasserait toutes les densités comprises entre 0.72 et 1.84 et qui s'appliquerait, par conséquent, à tous les liquides usuels. Mais on voit de suite les inconvénients que présenterait un pareil aréomètre :

1° Les degrés ne pourraient être quelque peu espacés qu'autant que la tige serait très-longue. L'essai exigerait alors une

tions relatives à la graduation des densimètres. Mais, loin de s'astreindre à ces précautions, ils ne se donnent même pas la peine de marquer les deux points d'affleurement. A la simple vue d'un tube aréométrique, ils se croient en mesure, par la grande habileté qu'ils ont acquise dans ce genre de travail, de connaître l'intervalle que doivent présenter les degrés de la graduation. Ils choisissent alors, parmi les diverses échelles qui existent toutes prêtes dans leur magasin, celle qui répond le mieux à leur prévision, et ils n'ont d'autre souci que celui de faire affleurer l'instrument dans l'eau et de mettre le point d'affleurement en coïncidence avec le zéro de l'échelle choisie.

éprouvette très-haute, et, par suite, une quantité de liquide très-considérable.

2° L'instrument ne pourrait affleurer dans l'éther qu'autant que le renflement situé au-dessous de la tige aurait un très-grand volume. L'éprouvette, déjà très-haute, devrait donc être également très-large, ce qui augmenterait encore la quantité de liquide nécessaire à l'opération.

3° Enfin, il faudrait assez de lest pour que l'instrument pût se maintenir vertical dans toutes les circonstances, particulièrement dans celle où, l'immersion ayant lieu dans l'acide sulfurique, la totalité de la tige ferait saillie au dehors du liquide et tendrait à produire un mouvement de bascule. Cette troisième condition ne pourrait se concilier avec la précédente qu'autant que le renflement de la boule acquerrait un volume véritablement excessif.

C'est pour éviter ces inconvénients pratiques, en même temps que pour donner au densimètre universel plus de commodité dans l'emploi et plus de sensibilité dans les indications, qu'on a eu l'idée de restreindre le nombre de degrés interceptés par son échelle.

En formant un densimètre pour les liquides plus denses et un pour les liquides moins denses que l'eau, on a obtenu les deux moitiés, en quelque sorte, du densimètre universel; mais ces deux moitiés présentent sur l'instrument total ce double avantage : 1° que le lest étant réduit, ainsi que la partie renflée, l'essai peut se faire sur une quantité de liquide beaucoup moindre; 2° que les degrés inscrits sur la tige étant moins nombreux, l'intervalle qui les sépare est plus grand, et l'indication plus précise.

En coupant ensuite chacun de ces deux densimètres de manière à approprier son échelle à l'objet spécial qu'on a en vue, on augmente encore la sensibilité des indications, en supposant toutefois, ce qui est le cas ordinaire, que la longueur de la tige reste toujours à peu près la même.

Pour donner une idée de ce genre de coupures, nous allons supposer qu'on veuille construire un densimètre applicable au cas spécial des urines.

L'observation ayant appris que la densité de l'urine varie entre 1.001 et 1.040, on choisit un tube aréométrique dont le renfle-

ment et la tige soient tellement proportionnés que, le point d'affleurement dans un liquide de densité 1.001 ayant lieu au sommet de l'échelle, l'affleurement dans un liquide de densité 1.040 se produise à la partie inférieure de cette même échelle. La tige ayant la même longueur à peu près que dans les aréomètres ordinaires, les degrés densimétriques seront très-espacés et les indications relatives à la densité de l'urine seront très-sensibles (1).

Mais ce n'est pas tout. L'urine à l'état normal a une densité moyenne (1.018) dont elle ne s'écarte que très-peu, et c'est dans certains cas pathologiques spéciaux qu'elle atteint les densités extrêmes dont il vient d'être question. Par exemple, dans les cas de diabète, l'urine se charge de sucre et augmente progressivement de densité. Dans les cas d'albuminurie, au contraire, elle devient très-abondante sans renfermer plus de matière en dissolution, de sorte que sa densité devient plus faible.

On peut alors avoir deux *pèse-urines*, l'un pour les urines dont la densité excède 1.018 (*urines de diabétiques*), l'autre pour les urines dont la densité est au-dessous de 1.018 (*urines albumineuses*). La longueur de la tige restant toujours la même, et le nombre des degrés qu'elle comporte se trouvant réduit de moitié, l'étendue occupée par chacun de ces degrés devient deux fois plus considérable, et la sensibilité deux fois plus grande.

Il n'y a véritablement d'autre limite à ces subdivisions que celle qui tient à l'influence des tensions superficielles.

Sens qu'il convient d'attacher aux indications du densimètre. — Nous avons dit que les densimètres avaient sur les anciens aréomètres de Baumé l'avantage de donner directement et à simple lecture la densité des liquides dans lesquels on les plonge. Cette densité ne peut jamais être donnée avec une précision extrême, même alors qu'on rend l'instrument aussi sensible que possible,

(1) Les observations récentes de M. Duclaux (*Journal de physique*, d'Almeida, I, 197) l'ont conduit à reconnaître que, dans l'essai comparé de deux liquides, le rapport des densités n'est égal au rapport inverse des volumes qu'autant que la tension superficielle est la même dans les deux cas. Or cela n'a jamais lieu d'une manière rigoureuse et absolue. Et si, dans les aréomètres de sensibilité moyenne, on peut négliger, sans inconvénient, cette influence des tensions superficielles, M. Duclaux estime qu'on ne peut se dispenser d'en tenir compte lorsqu'il s'agit d'aréomètres très-sensibles, l'effet auquel elles donnent lieu devenant de plus en plus marqué, à mesure que la tige de l'instrument devient de plus en plus grêle.

et qu'on tient compte de la température et des autres circonstances qui influent sur le résultat de l'observation. Mais elle est donnée avec une approximation qui suffit dans la plupart des cas; et la promptitude avec laquelle elle est obtenue permet de connaître immédiatement, et pour un liquide quelconque, le poids que ce liquide possède sous le volume d'un litre (1). On peut ainsi, grâce à cette nouvelle manière d'interpréter les indications du densimètre, obtenir une vérification rapide et sûre du degré d'exactitude que possède sa graduation.

Mais il est un autre point relatif à l'usage des densimètres qui mérite d'être sérieusement examiné.

On a coutume d'employer les densimètres pour l'essai de certains liquides, tels que les sirops, les huiles, les vinaigres, etc., et, loin de se renfermer dans le sens précis des indications fournies par l'instrument, il arrive souvent qu'on abuse de ces indications en leur donnant une signification qu'elles n'ont pas réellement.

Par exemple, on se sert du densimètre pour apprécier ce qu'on appelle le *degré de cuite* d'un sirop, et on espère savoir, par son moyen, si le sucre se trouve bien dans la proportion convenable pour assurer la conservation des substances fermentescibles auxquelles il se trouve associé. On a remarqué qu'il faut, pour cela, que le rapport du sucre à l'eau soit celui de 2 à 1, et on a vu que, pour le sirop simple, ce rapport est obtenu quand le sirop bouillant marque 1.26 au densimètre. Mais ce n'est là qu'une indication purement densimétrique, et la conséquence qu'on en peut déduire au point de vue de la proportion du sucre n'est rigoureusement applicable qu'au cas particulier pour lequel elle a été reconnue exacte. Si, en effet, dans le sirop simple, le sucre est le seul principe qui influe sur la densité du liquide, dans les sirops composés, au contraire, surtout dans ceux qui renferment de grandes quantités d'extractif, comme le sirop de cuisinier, le sirop de mou de veau, etc., la densité dépend tout à la fois du sucre et des autres matériaux solubles qui l'accompagnent. Le chiffre 1.26, qui corres-

(1) La densité n'étant autre chose que le poids sous l'unité de volume, il est évident qu'en multipliant par 1000 le chiffre qui exprime la densité d'un liquide, on a le poids en grammes d'un litre ou de 1000 cent. cubes de ce liquide. Soit une solution saline marquant 1.26 au densimètre : un centimètre cube de cette solution pèse $1^{gr},26$, et par conséquent un litre de cette même solution pèse mille fois plus ou 1260 grammes.

pond à 2 parties de sucre dans le cas du sirop simple, correspond donc à moins de 2 parties de sucre dans le cas d'un sirop composé, et cette circonstance explique la nécessité où l'on est d'élever à 1.27, 1.28, et quelquefois même 1.29, le degré densimétrique auquel il convient de porter les sirops composés pour assurer leur conservation.

On se sert aussi quelquefois du densimètre dans l'essai des vinaigres en vue de connaître leur force réelle, c'est-à-dire la proportion d'acide acétique qu'ils renferment. Il semble, en effet, l'acide acétique étant plus dense que l'eau, que sa proportion dans le vinaigre puisse être logiquement déduite du degré densimétrique fourni par l'observation. Il n'en est rien cependant, et le pharmacien qui se bornerait à un pareil essai s'exposerait à commettre une erreur grave par cette triple cause : 1° que l'acide acétique donne lieu, dans son mélange avec l'eau, à des contractions qui varient selon la proportion relative des deux liquides ; 2° que l'acide acétique et l'eau ne sont pas les seuls éléments qui influent sur la densité du vinaigre, mais que cette densité dépend aussi du nombre, de la nature et de la proportion des matériaux fixes que le vinaigre tient en dissolution ; 3° qu'il suffirait qu'un fraudeur ajoutât à du vinaigre étendu d'eau ou naturellement trop faible une quantité convenable d'un sel étranger, de sel marin par exemple, pour que le liquide ainsi falsifié présentât le degré densimétrique normal et parût renfermer la proportion d'acide acétique qu'il doit réellement contenir. En pareil cas, le résultat de l'observation densimétrique ne doit être considéré que comme une indication préalable, et l'essai doit être complété par un double examen sur la capacité de saturation du vinaigre, et sur la nature de l'acide qui la détermine.

Ce que nous disons ici de l'essai des vinaigres, nous pourrions le dire de l'essai des vins, du lait, et de la plupart des liquides complexes. Il est donc important, lorsqu'on observe un liquide au densimètre, de n'attacher au résultat de l'observation que le sens précis qui lui appartient, et de ne point se laisser entraîner à des déductions que la logique condamne et qui sont, le plus souvent, en opposition formelle avec la réalité des faits.

SIXIÈME MANIPULATION.

Construire un alcoomètre centésimal à l'aide d'un étalon, en ayant recours, pour la graduation de l'échelle, à la loi des triangles semblables.

L'alcoomètre centésimal, imaginé en 1820 par Gay-Lussac, est un aréomètre à poids constant, semblable, quant à la forme, aux aréomètres ordinaires ou aux densimètres, mais différant de ces aréomètres par une graduation spéciale et par le sens des indications qu'il fournit.

Les alcools que l'on trouve dans le commerce, de même que les eaux-de-vie et les diverses liqueurs spiritueuses, représentent des mélanges en proportions variables d'alcool absolu et d'eau. Leur composition ne peut se déduire de leur densité; car, lorsqu'on mêle n volumes d'eau et n' volumes d'alcool, on obtient un mélange dont le volume, après refroidissement, est plus petit que $n + n'$. Il y a donc toujours contraction, et cette contraction est variable suivant la proportion des deux liquides employés. Il suit de là que les densimètres qui donnent la densité comparée des divers mélanges d'alcool et d'eau, ne disent rien quant à leur titre réel, c'est-à-dire quant à la proportion d'alcool absolu contenu dans un même volume de chacun d'eux.

L'alcoomètre de Gay-Lussac donne immédiatement et à simple lecture cette précieuse indication. Il est gradué de telle façon que, lorsqu'on le plonge dans un mélange d'alcool et d'eau à la température de $+ 15°$, le degré de sa tige qui correspond à l'affleurement du liquide exprime précisément les centièmes d'alcool en volumes, qui se trouvent contenus dans le mélange essayé.

Construction d'un alcoomètre étalon. — Avant de donner les détails qui se rattachent à la manipulation actuelle, il importe de rappeler comment Gay-Lussac a établi l'alcoomètre étalon dont on doit faire usage. Le procédé comprend les quatre opérations suivantes :

1° Choisir un tube aréométrique dont la tige et la partie renflée

aient des dimensions relatives telles que, l'instrument étant convenablement lesté, les niveaux d'affleurement dans l'eau distillée et dans l'alcool absolu correspondent aux deux extrémités de la tige; faire plonger cet aréomètre dans l'eau distillée à + 15°, et ajouter du lest par l'extrémité ouverte jusqu'à ce que le point d'affleurement ait lieu vers le bas de la tige : marquer 0° ce point d'affleurement.

2° Dans une série de dix vases semblables, jaugés tous très-exactement à 100 cent. cub., introduire successivement 10, 20, 30, 40, 50,... 100 cent. cub. d'alcool absolu; ajouter ensuite dans chacun d'eux la quantité d'eau nécessaire pour compléter un volume exact de 100 cent. cub., mesurés après refroidissement.

3° Plonger dans chaque liqueur à + 15° le tube alcoométrique qu'il s'agit de graduer, et marquer aux points d'affleurement successifs les nombres 10, 20, 30, 40, 50,... 100.

4° Partager l'intervalle qui sépare deux nombres successifs en dix parties égales qui seront les degrés centésimaux de l'instrument.

Il est clair que, dans toute liqueur où il n'y aura que de l'alcool et de l'eau, les points d'affleurement d'un aréomètre ainsi construit donneront immédiatement la proportion en centièmes et en volumes de l'alcool pur qui s'y trouvera contenu. Il est vrai qu'en divisant en dix parties égales l'intervalle qui sépare chacune des divisions primitives, on commet une erreur d'appréciation sur la longueur réelle des degrés; mais cette erreur est ici très-légère, et, en tout cas, elle est parfaitement négligeable, eu égard au petit intervalle dans lequel se trouvent comprises les différences qu'il s'agit d'apprécier.

Considérations sur l'échelle de l'alcoomètre centésimal. — Lorsqu'on examine avec attention la tige AB d'un alcoomètre centésimal ABC (fig. 41), gradué comme il vient d'être dit, on reconnaît que ses degrés ne sont point également espacés, ce qui pouvait être prévu d'après ce qui a été énoncé sur la contraction des deux liquides au moment de leur mélange. Mais on reconnaît aussi que la distance entre deux divisions consécutives ne suit pas une progression régulière : elle diminue de 0° à 20°, reste presque stationnaire de 20° à 30°, et augmente ensuite rapidement de 30° à 100°.

Ce second fait, qui paraît singulier de prime abord, est généralement expliqué par cette circonstance que la contraction à laquelle donne lieu le mélange est elle-même irrégulière, qu'elle varie selon les proportions relatives des deux liquides, et que sa valeur maximum correspond au cas où l'alcool forme les 54 centièmes en volume du mélange total.

Dans une note insérée au *Journal de physique théorique et appliquée*, I, 201, M. Duclaux montre que cette explication est insuffisante et inexacte. La contraction que l'on invoque, dit M. Duclaux, ne peut intervenir que pour rendre la variation de densité moins sensible de 0° à 54° et plus sensible de 54° à 100°. Mais elle ne peut aller jusqu'à changer le sens du phénomène, et puisque la densité de l'eau va toujours décroissant à mesure que la proportion d'alcool ajouté est plus considérable, les divisions de la tige de l'alcoomètre doivent aller toujours en s'écartant les unes des autres, à mesure qu'on s'élève du point 0° au point 100°.

Cependant l'observation montre qu'elles vont en se rapprochant à partir du point 0° jusqu'au point 20°. Pour expliquer ce singulier résultat, M. Duclaux a recours à l'influence de la *tension superficielle*, influence qui a été jusqu'ici méconnue ou négligée, et dont l'effet est pourtant incontestable, surtout lorsqu'il s'agit d'aréomètres d'une certaine sensibilité. La tension superficielle que nous avons définie dans la manipulation précédente, page 68, est une force avec laquelle on ne peut se dispenser de compter, lorsqu'on veut se former une idée exacte des phénomènes relatifs à l'alcoométrie. Elle est très-marquée dans l'eau pure, mais elle varie beaucoup quand on passe de l'eau aux alcools faibles. En pareil cas, la tension superficielle éprouvant de très-grandes variations, l'alcoomètre se relève plus que l'exige la variation de densité, de sorte que

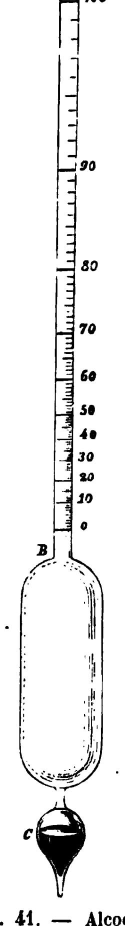


Fig. 41. — Alcoomètre centésimal de Gay-Lussac.

les degrés inférieurs de son échelle sont tous un peu plus élevés qu'ils ne devraient l'être. Dans les alcools forts, au contraire, la tension superficielle ne présentant plus que des variations nulles ou insignifiantes, les degrés qui correspondent à l'affleurement ne dépendent plus que des variations de densité, et occupent par conséquent leur place réelle. Il faut donc qu'il y ait entre ces deux extrêmes des divisions plus rapprochées les unes des autres qu'elles ne le seraient si la tension superficielle n'existait pas.

Influence de la température. — Les indications de l'alcoomètre ne sont exactes que pour la température à laquelle il a été gradué. La chaleur ayant pour effet de modifier le volume et par suite la densité des liquides essayés, si la température de ces liquides est supérieure ou inférieure à + 15°, l'alcoomètre qu'on y plonge s'y enfonce plus ou moins qu'il ne devrait le faire, et indique par cela même un titre trop élevé ou trop faible.

Il est donc nécessaire, quand on veut évaluer la richesse d'un alcool, soit d'opérer à + 15° en plongeant l'éprouvette qui contient le liquide dans de l'eau de puits amenée artificiellement à cette température, soit de corriger l'influence de la chaleur en recourant aux tables à double entrée construites avec beaucoup de soin par Gay-Lussac. Sur la première colonne verticale se trouve l'indication des températures ; sur la première colonne horizontale se trouve celle des degrés alcoométriques. On choisit sur les deux colonnes les chiffres qui représentent les données de l'observation ; et, au point où elles se rencontrent dans leur prolongement, on trouve le degré que l'instrument aurait réellement marqué, si la température eût été à + 15°.

Construction de l'alcoomètre à l'aide d'un étalon. — Lorsque, par la série d'opérations laborieuses qui vient d'être décrite, on est parvenu à graduer très-exactement un alcoomètre étalon, on peut, à son aide, et sans beaucoup de peine, construire un nombre illimité d'alcoomètres tout aussi exacts que celui qui leur a servi de modèle (1) ; c'est là le véritable objet de la manipulation actuelle, et voici pour cela la marche qu'il convient de suivre :

(1) Il est à remarquer, toutefois, que le procédé de graduation à l'aide d'un étalon n'est exact d'une manière absolue que dans certaines conditions spéciales. En calculant l'influence exercée par chacun des éléments, poids, volume, diamètre des tiges,

1° Donner au tube alcoométrique qu'il s'agit de graduer le lest convenable pour que le point d'affleurement dans l'eau à + 15° soit placé aussi bas que possible sur la tige.

2° Introduire dans l'intérieur de ce tube une échelle à divisions arbitraires. Le plonger ensuite, comparativement avec l'étalon, d'abord dans l'eau distillée à + 15° (fig. 42), puis dans l'alcool ordinaire (fig. 43) également à + 15°. Noter les deux degrés indi-

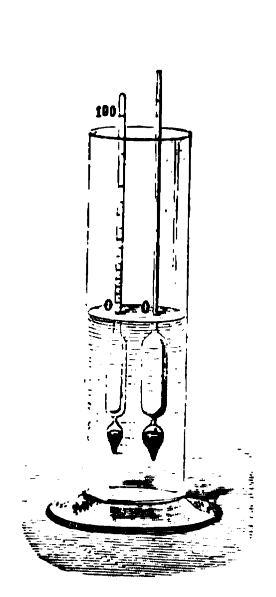


Fig. 42. — Tube alcoométrique plongeant, comparativement avec un alcoomètre étalon, dans l'eau distillée.

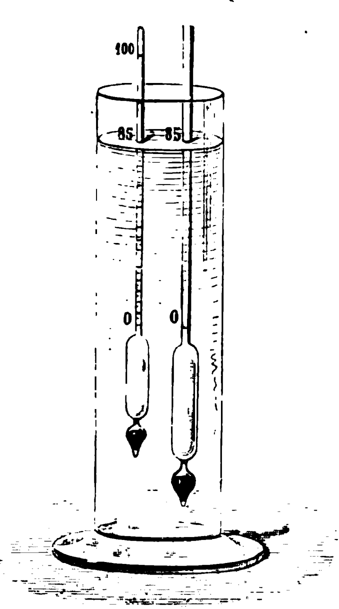


Fig. 43. — Tube alcoométrique plongeant, comparativement avec un alcoomètre étalon, dans l'alcool du commerce à 85° C.

qués par l'étalon, soient par exemple 0° dans le premier cas, et 85° dans le second ; noter en même temps les deux divisions de l'échelle arbitraire qui correspondent à ces degrés.

tension superficielle des liquides, M. Duclaux (*Journal de physique théorique et appliquée*, I, 202) a reconnu que les deux échelles ne sont parfaitement comparables qu'autant que les deux alcoomètres supposés cylindriques sont semblables entre eux, en prenant, il est vrai, le mot semblables dans un sens plutôt physique que géométrique. Il en résulte, comme conséquence, que, si l'on voulait construire un alcoomètre beaucoup plus sensible que l'étalon qui lui sert de modèle, on ne pourrait y parvenir théoriquement qu'en agrandissant les dimensions de l'étalon. Si l'on se contentait de diminuer les dimensions du nouvel instrument, on sortirait des conditions où le procédé usuel est rigoureusement applicable.

3° Construire l'échelle définitive à l'aide de ces données, en ayant égard à la loi des triangles semblables :

Pour cela, on trace sur une feuille de papier blanc deux lignes inclinées partant d'un sommet commun (fig. 44). Sur l'une de ces deux lignes, la ligne AB, on reproduit toutes les divisions de l'étalon, en plaçant le 0° au point d'intersection des deux lignes. Sur l'autre, la ligne CD, on reproduit les deux points de l'échelle arbitraire, en ayant également soin de placer le 0° au point d'intersection commune. Supposons que le second point de repère soit 85°, comme nous l'avons admis plus haut : on joint par une ligne droite les deux points 85° de l'étalon et de l'échelle arbitraire. Puis, à l'aide de la règle en T articulée, on tire autant de droites parallèles à cette ligne qu'il y a de degrés sur l'échelle de l'étalon, en faisant passer chacune d'elles par les points qui correspondent à ces degrés. Il est évident, d'après la loi des triangles semblables, que la seconde ligne est partagée en parties qui sont toutes proportionnelles à celles de la première.

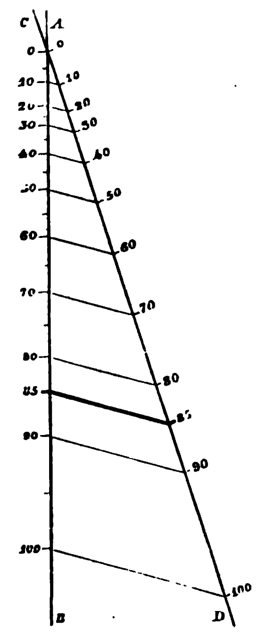


FIG. 44. — Disposition géométrique pour construire l'échelle de l'alcoomètre au moyen des triangles semblables.

4° Introduire l'échelle définitive ainsi formée dans l'intérieur du tube ; l'assujettir dans la position qu'elle doit avoir ; la fixer avec un peu de cire à cacheter, et fermer enfin l'instrument par le procédé déjà connu.

Utilité et emploi de l'alcoomètre centésimal. — L'alcoomètre centésimal, construit comme il vient d'être dit, est un des instruments les plus précieux dont le pharmacien puisse faire usage. La détermination de la richesse alcoolique des liquides spiritueux est une opération qui se présente à tout instant dans les officines ; et, de tous les moyens mis en pratique pour l'effectuer, celui qui repose sur l'emploi de l'alcoomètre centésimal est à la fois le plus simple, le plus rapide et le plus exact. Il importe, toutefois, de ne

se faire aucune illusion sur ses avantages, et de donner aux indications qu'il fournit le sens précis qu'il convient d'y attacher.

I. Il faut se rappeler d'abord que l'alcoomètre centésimal ne s'applique qu'aux mélanges d'alcool et d'eau. C'est en vain qu'on penserait obtenir la richesse alcoolique d'un liquide complexe, tel qu'un vin ou une teinture, par l'emploi direct de cet instrument. Le degré marqué par le point d'affleurement ferait connaître, il est vrai, la densité de ces liquides ; mais aucune relation n'existant, en pareil cas, entre leur densité et leur composition chimique, la première notion ne pourrait conduire, même approximativement, à la seconde, et on resterait dans une ignorance complète sur la proportion d'alcool absolu, rapportée à la masse totale du mélange. Si l'on voulait acquérir une donnée précise sur ce point, il faudrait, comme nous le verrons dans la manipulation relative à l'essai des vins, séparer les matériaux fixes par distillation, et plonger l'alcoomètre centésimal dans le produit de cette distillation, ramené au volume primitif par addition d'eau.

II. Il ne faut pas perdre de vue que les indications de l'alcoomètre centésimal varient avec la température. C'est un point que nous avons déjà établi, et sur lequel il importe de revenir avec quelques détails.

La chaleur, appliquée à un mélange d'alcool et d'eau, a pour double effet d'en augmenter le volume et d'en élever le titre : elle en augmente le volume parce qu'elle le dilate, et elle en élève le titre parce qu'elle en diminue la densité. Le pharmacien qui ignorerait ou qui oublierait cette circonstance pourrait se trouver exposé à d'étranges méprises.

Supposons, par exemple, qu'il ait demandé à son fournisseur 10 litres d'alcool à 85°, et que la fourniture ait été faite dans les conditions réglementaires. La vérification amènera des résultats fort différents, suivant qu'elle se fera en été ou en hiver. Dans le premier cas, l'alcool paraîtra à la fois plus abondant et plus riche, et donnera à penser que le fournisseur a commis une erreur grossière à son préjudice ; dans le second cas, au contraire, l'alcool n'aura ni le volume, ni le titre exigés, et, cette fois, c'est au préjudice du pharmacien que l'erreur paraîtra commise.

Cependant ces résultats seront bien ce qu'ils doivent être, comme on pourra s'en convaincre en les ramenant à une saine interpré-

tation. La condition de température qui a été admise comme condition normale est celle de 15 degrés du thermomètre centigrade. C'est à cette température que le fournisseur doit mesurer et titrer l'alcool qu'il expédie : c'est aussi à cette température que le pharmacien doit en effectuer la vérification. Or, si cette vérification s'effectue à toute autre température notablement différente de + 15°, il est tout naturel que l'alcool se trouve modifié à la fois dans son volume et dans son titre. L'expérience montre qu'à + 25° le volume devient 10$^{lit.}$080, et le titre 87°,75 ; tandis qu'à + 5°, le volume de l'alcool s'abaisse à 9$^{lit.}$992, et le titre à 82°,25.

Il est à remarquer que la première différence, celle qui porte sur le volume de l'alcool, est toujours comprise dans des limites assez restreintes, et qu'elle n'a d'ailleurs aucune importance au point de vue de l'emploi pharmaceutique de ce liquide. Aussi se borne-t-on, dans la vérification dont il s'agit, à constater le sens du changement, sans en apprécier la valeur. Mais il n'en est pas de même de la seconde différence qui porte sur le titre réel de l'alcool ; ici, la question présente un intérêt qu'on ne peut méconnaître. Il n'est pas indifférent, pour certaines préparations chimiques ou pharmaceutiques, que l'alcool employé soit au titre de 85°, ou au titre de 90° ; car la faculté dissolvante change avec le titre, et avec elle la proportion ou même la nature des matériaux dissous. La vérification qui porte sur le titre doit donc être absolue, précise.

Formule de Francœur pour la correction du titre des alcools. — Nous avons parlé des tables de correction de Gay-Lussac, tables qui ont été établies avec le plus grand soin et qui se trouvent aujourd'hui dans la plupart des Traités de physique. Ces tables fournissent, sans contredit, le meilleur élément de correction dont on puisse disposer. Cependant la seule nécessité d'y recourir a paru une complication assez grave pour qu'on ait cherché à en affranchir l'opérateur. Le titre d'un alcool étant donné pour une certaine température, différente de la température normale, on a cherché à établir par le calcul le titre que ce même alcool présenterait à la température de + 15°. Francœur a donné la formule suivante : $x = d \pm 0.4 \times t$, dans laquelle x représente le degré cherché, d celui que fournit l'observation, et t le nombre de degrés du thermomètre centigrade qui se trouve au-dessus ou au-dessous de + 15°,

au moment de l'observation. La valeur $0.4 \times t$ est additive quand la température est inférieure à $+15°$, et soustractive dans le cas contraire.

Certes, si une pareille formule pouvait s'appliquer avec une égale exactitude à tous les degrés de l'échelle alcoométrique, elle serait précieuse par sa simplicité même et par la commodité de son emploi. Malheureusement il n'en est rien. La fraction de degré dont s'élève ou s'abaisse l'alcool essayé pour chaque unité de température au-dessus ou au-dessous de 15° est variable avec le titre que possède cet alcool. Le chiffre 0.4, qui la représente dans la formule de Francœur, ne peut guère être admis que pour les degrés centésimaux compris entre 30° et 45° ; mais il est complétement inexact pour tous les degrés compris en deçà ou au delà de ces limites. Un pharmacien très-distingué de la marine, M. Lejeune, a déterminé avec beaucoup de soin (*Thèse soutenue à l'École supérieure de pharmacie de Paris, le 27 juin* 1872) le coefficient applicable aux divers degrés de l'alcoomètre, suivant la place qu'ils occupent sur l'étendue de son échelle. Nous allons donner une idée des variations que ce coefficient présente, en consignant ici une moyenne des résultats obtenus par M. Lejeune :

Unités de température.			Fraction moyenne de degré centésimal dont s'élève ou s'abaisse l'indication alcoométrique pour l'unité de température.
De	0° à	10°	0.180
	10°	20°	0.275
	20°	25°	0.350
	25°	30°	0.385
	30°	35°	0.410
	35°	40°	0.400
	40°	45°	0.395
	45°	50°	0.380
	50°	60°	0.360
	60°	70°	0.330
	70°	80°	0.310
	80°	90	0.275
	90°	100°	0.215

Ces chiffres ont été déduits des tables mêmes de Gay-Lussac à l'aide d'un calcul simple que chacun peut vérifier facilement. Il en résulte que si, au lieu de prendre comme coefficient constant le

chiffre 0.400 admis par Francœur, on prend le coefficient applicable à chaque degré de l'alcoomètre, on arrive à une correction sensiblement exacte.

III. D'après le mode de construction et de graduation de l'alcoomètre centésimal, il est visible que les indications qu'il fournit portent sur des volumes et non sur des poids. Dire qu'un mélange d'alcool et d'eau marque 60° à l'alcoomètre centésimal, c'est dire que 100 cent. cub. de ce mélange renferment 60 cent. cub. d'alcool absolu; mais cela ne dit rien quant aux poids relatifs des deux liquides qui le composent. On peut même ajouter que cela ne dit rien quant au volume d'eau qui se trouve uni aux 60 cent. cub. d'alcool absolu. Nous avons dit, en effet, au commencement de cette manipulation, que lorsqu'on mêle n volumes d'eau et n' volumes d'alcool absolu, on obtient un mélange dont le volume, après refroidissement, est toujours plus petit que $n + n'$. Dans le cas particulier d'un alcool à 60°, le volume d'eau contenu dans 100 cent. cub. de mélange n'est donc pas 40 cent. cub., comme on serait porté à l'admettre ; l'expérience montre qu'il est égal à 43^{cc}.73, ce qui représente une quantité notablement différente.

Cette circonstance, qui paraît peu importante de prime abord, constitue un inconvénient sérieux lorsque, comme cela se présente souvent dans les opérations de la chimie et de la pharmacie, on a à modifier la richesse d'un alcool donné, afin de conformer son titre à celui qu'exige la préparation prescrite. Supposons qu'un pharmacien, n'ayant à sa disposition qu'un alcool du commerce marquant 85° à 15°, ait besoin, pour une certaine opération, de 5 litres d'alcool marquant 75° à la même température. Assurément il pourra se tirer d'affaire par tâtonnement, en prenant, par exemple, 4 litres d'alcool à 85°, et y mêlant des quantités successives d'eau jusqu'à ce que le degré final soit descendu à 75°. Mais ce sera une opération longue, fastidieuse, et qui aura, entre autres inconvénients, celui de donner une quantité de mélange trop forte ou trop faible, en tout cas très-différente de celle qu'on se proposait d'obtenir.

Au lieu d'un pareil procédé, qui n'a rien de scientifique, il serait plus rationnel de recourir à l'emploi d'un calcul algébrique très-simple qui permettrait d'atteindre le résultat d'un seul coup, c'est-à-dire de faire connaître les volumes relatifs d'alcool à 85° et d'eau

qu'il convient de mêler pour obtenir 5 litres d'alcool à 75° (1). Malheureusement un pareil calcul ne pourrait conduire à un résultat exact, puisqu'il suppose que le volume du mélange est égal aux volumes des composants, chose qui n'a jamais lieu. L'observation apprend que l'écart est surtout très-marqué quand les deux liquides que l'on mêle sont l'alcool absolu et l'eau pure, et que leurs proportions sont voisines de celles qui correspondent au maximum de contraction.

Alcoomètre à degrés pondéraux. — C'est pour remédier autant que possible à cet inconvénient que M. Lejeune a eu l'idée de convertir en indications pondérales les indications volumétriques données par l'alcoomètre de Gay-Lussac. L'avantage de cette conversion est tout d'abord évident ; car les proportions relatives d'alcool et d'eau étant données *en poids*, leur valeur devient, par cela même, indépendante de la contraction variable que peut éprouver le mélange des deux liquides. Si l'on mêle par exemple 60 gram. d'alcool pur et 40 gram. d'eau distillée, on obtiendra toujours 100 gram. de mélange, tandis qu'avec 60 cent. cub. d'alcool et 40 cent. cub. d'eau, on a un volume notablement inférieur à 100 cent. cub.

Pour arriver au résultat qu'il avait en vue, M. Lejeune a commencé par calculer les quantités pondérales d'alcool et d'eau correspondant à chacun des degrés de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac. La chose était facile en partant des poids spécifiques bien établis, de l'eau, de l'alcool absolu, et d'un mélange en proportions volumétriques connues de ces deux liquides. C'est ainsi qu'il a trouvé que dans 100 cent. cub. d'alcool à 60° pesant 91gr,41, il y avait 47gr,68 d'alcool absolu et 43gr,73 d'eau. La même détermination étant faite pour tous les mélanges correspondant aux divers degrés de l'alcoomètre, il a pu, par une simple proportion, établir les

(1) Le titre alcoométrique donnant la proportion d'alcool absolu en centièmes et en volumes, il suffit, pour obtenir la proportion en millièmes, de multiplier le titre par 10. L'alcool à 85 centièmes devient ainsi de l'alcool à 850 millièmes, contenant, par conséquent, 850 cent. cub. d'alcool absolu par litre.

Cela posé, soit x le volume d'alcool à 850 qu'il convient d'employer, celui de l'eau sera $5 - x$, et il faudra que l'on ait l'équation $x \times 850 + (5 - x) \times 0 = 5 \times 750$. On en déduira $x = \frac{3750}{850} = 4^{\text{lit.}}412$. Il faudra donc prendre, d'après cela, 4lit. 412 d'alcool à 85°, et, par conséquent, 0lit. 588 d'eau distillée.

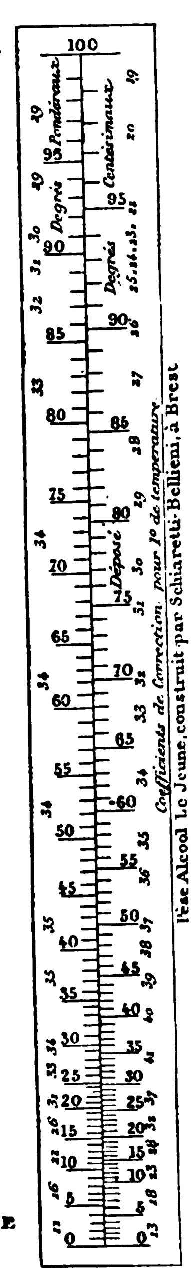


Fig. 45. — Alcoomètre à indications pondérales de M. Lejeune.

quantités pondérales d'alcool absolu contenues dans 100 grammes de chacun de ces mélanges, et construire ainsi son échelle à degrés pondéraux, dans laquelle le poids de l'eau est toujours et nécessairement complémentaire de celui de l'alcool.

Nous empruntons au travail de M. Lejeune la figure qu'il y a jointe (fig. 45), et qui représente la correspondance des degrés pondéraux avec les degrés volumétriques de l'alcoomètre centésimal. On peut voir que la nouvelle échelle présente un peu plus de régularité que l'échelle ordinaire. On voit aussi, en regard de chaque degré, ou dans leur intervalle, le chiffre qui exprime le coefficient de contraction à l'aide duquel on peut appliquer la formule de Francœur à la correction que nécessite l'influence de la température.

Il est regrettable que l'échelle à degrés pondéraux ait été établie par les seules données du calcul. D'après le soin que M. Lejeune a apporté dans l'ensemble de son travail, il y a tout lieu de croire que cette échelle est exacte. Mais il serait à désirer qu'elle fût établie par l'observation directe, en formant dix mélanges contenant, pour 100 grammes, 0, 10, 20, 30, ...100 grammes d'alcool absolu. On aurait alors un alcoomètre à degrés pondéraux qui pourrait être considéré comme étalon, au même titre que l'alcoomètre à degrés volumétriques construit par Gay-Lussac.

Avantages particuliers de l'alcoomètre à degrés pondéraux. — Les avantages que présente l'alcoomètre centésimal à degrés pondéraux peuvent se résumer de la manière suivante :

1° Indication exacte, non-seulement de la

proportion d'alcool, mais aussi de la proportion d'eau qui entre dans un mélange de ces deux liquides, indication qui facilite singulièrement le *mouillage* des alcools, c'est-à-dire leur conversion en alcools d'un titre plus faible et bien déterminé.

2° Dispense de recourir à des tables spéciales pour la correction relative à l'influence de la température, l'instrument portant sur sa tige les chiffres qui représentent cette influence pour chaque degré de l'échelle pondérale et pour chaque unité de température.

TROISIÈME SECTION

MANIPULATIONS RELATIVES A LA MESURE DU VOLUME DES GAZ

Dans toutes les manipulations qui ont pour objet la mesure du volume des fluides élastiques (*gaz* ou *vapeurs*), il importe de pouvoir apprécier très-exactement les circonstances dans lesquelles cette mesure est effectuée, c'est-à-dire les conditions de température, d'état hygrométrique et de pression.

La température et l'état hygrométrique s'apprécient à l'aide de deux instruments, le *thermomètre* et l'*hygromètre*, qui seront décrits avec les détails qu'ils comportent dans le chapitre des manipulations empruntées au domaine de la chaleur. Pour le moment, nous supposerons ces deux instruments connus, comme nous l'avons fait déjà en parlant des densités en général, et nous nous servirons simplement de leurs indications pour rectifier les volumes de gaz résultant de l'observation directe.

Quant à la pression que supportent ces gaz au moment où on mesure leur volume, elle est donnée par le *baromètre*, et c'est ici qu'il convient de placer tout ce qui se rapporte à la construction et à l'usage de ce précieux instrument, en s'attachant spécialement à l'espèce la plus connue, c'est-à-dire au baromètre à niveau constant de Fortin.

La troisième série du chapitre premier comprendra donc d'abord une manipulation détaillée sur l'observation de la hauteur barométrique. Cinq manipulations seront ensuite consacrées à l'étude du sujet considéré en lui-même : les deux premières auront pour objet les procédés de mesure applicables au volume des gaz, et en particulier à celui de l'acide carbonique contenu dans les eaux minérales ; les trois autres traiteront de la détermination des densités de vapeur, pratiquée sur trois liquides de volatilité différente, l'éther sulfurique, le sulfure de carbone et le chloroforme.

SEPTIÈME MANIPULATION

Observation de la hauteur barométrique. — Corrections relatives à l'influence de la température et à celle de la capillarité.

Dans un grand nombre de manipulations de physique, il est utile de connaître la valeur exacte de la pression atmosphérique. Soit qu'on ait à déterminer le volume d'un gaz, la densité d'une vapeur, le point d'ébullition d'un liquide, soit qu'il s'agisse d'obtenir, par l'emploi du voluménomètre à air, la densité des corps qui ne peuvent supporter l'immersion dans aucun liquide, il est indispensable que l'on connaisse l'influence exercée par la pression de l'air, et surtout qu'on la connaisse avec assez de précision pour que les corrections que l'on fait subir aux résultats observés ne soient pas illusoires ou inexactes.

La pression que les corps éprouvent de la part de la couche atmosphérique qui les environne varie à tout instant par l'effet des causes les plus diverses. Il importe donc qu'elle soit appréciée dans le moment même où s'observent les phénomènes dans lesquels son influence intervient. L'instrument qui en donne à tout instant la mesure est, comme nous l'avons dit, le *baromètre*. Sa construction, très-simple en théorie, exige, au point de vue pratique, des précautions minutieuses, et surtout le maniement de masses assez considérables de mercure qu'il s'agit de porter à l'ébullition dans des tubes de verre, et qui peuvent exposer à de graves dangers des élèves novices et inexpérimentés, n'ayant encore aucune idée de ce genre d'expériences. C'est pour cette raison que nous n'avons pas cru devoir comprendre la construction du baromètre dans l'ordre des manipulations à effectuer.

Mais si l'élève n'est pas appelé à construire lui-même le baromètre dont il doit faire usage, au moins faut-il qu'il sache tirer parti de celui qui sera mis dans ses mains, et c'est là l'objet de la manipulation actuelle.

Il faut que l'élève sache faire une observation barométrique, en ayant égard à toutes les précautions qu'elle exige, et en tenant compte des circonstances particulières qui peuvent en modifier la valeur.

Le baromètre employé dans le laboratoire des manipulations de physique est celui qui est connu sous le nom de *baromètre de Fortin* ou de *baromètre à niveau constant*. Il est représenté dans la figure 46 avec son thermomètre *t*, son curseur *c* et sa cuvette à fond mobile C. Nous supprimerons tout ce qui se rattache à la description de cet instrument, pour donner tous les détails de l'observation barométrique, considérée en elle-même. Voici la série des opérations qu'elle comporte :

1° Suspendre le baromètre de façon qu'il se place librement et de lui-même dans une position parfaitement verticale (1). Le système de Cardan permet d'obtenir ce résultat, et il donne, en outre, le moyen d'établir la suspension, soit au sommet de l'instrument, soit à la moitié de sa hauteur. On choisit celle de ces deux positions qui est la plus commode pour la lecture.

2° Vérifier l'état de la chambre barométrique, ce qui consiste à s'assurer qu'aucune parcelle d'air n'y a pénétré. Il suffit, pour cela, d'incliner vivement la tige du baromètre : si la chambre se remplit entièrement, et si le liquide, en frappant le fond du tube, fait entendre un bruit sec et métallique, on peut être assuré que le vide est complet. Si, au contraire, le tube ne se remplit pas, quelque inclinaison qu'on lui donne, et si le liquide, en frappant la paroi, ne produit qu'un bruit sourd et peu marqué, c'est qu'il reste une bulle gazeuse qui s'oppose au remplissage complet et qui, formant matelas sur la paroi, amortit assez le choc du liquide pour rendre insensible le bruit qui pourrait en résulter.

3° Soulever ou abaisser le fond mobile de la cuvette au moyen de la vis V (fig. 47), de manière à amener le niveau extérieur du mercure au contact de l'aiguille d'ivoire I. On est assuré que cette condition est remplie quand la pointe de cette aiguille touche la

(1) Cette position verticale est de rigueur, quand la hauteur de la colonne mercurielle doit être mesurée sur le tube lui-même. On entend, en effet, par *hauteur* de la colonne mercurielle la distance verticale qui sépare les deux surfaces libres du mercure, à l'intérieur et à l'extérieur du tube. Or, la graduation inscrite sur la tige ne donne cette hauteur d'une manière exacte qu'autant que la tige est parfaitement verticale. Dans la colonne B (fig. 48), où cette condition est remplie, la hauteur *ab*, mesurée sur le tube, est égale à la distance verticale *hh'* qui sépare les deux surfaces libres du mercure. Mais si le tube était incliné, comme cela a lieu pour la colonne B', la ligne *a'b'* qui mesure la hauteur sur le tube ne serait plus égale à la ligne *hh'* qui mesure la distance verticale des deux surfaces. L'écart serait d'autant plus marqué que l'obliquité serait plus considérable. En pareil cas, on ne pourrait avoir la hauteur réelle de la colonne barométrique qu'en la mesurant au moyen d'un cathétomètre.

pointe de l'image qu'elle forme par réflexion. Si la surface du mercure est très-nette, les deux pointes sont parfaitement visibles, et l'erreur que l'on peut commettre sur le moment de leur contact ne peut excéder $\frac{1}{50}$ de millimètre. Lorsqu'on a ainsi réglé la position de la surface extérieure, le plan qui comprend cette surface

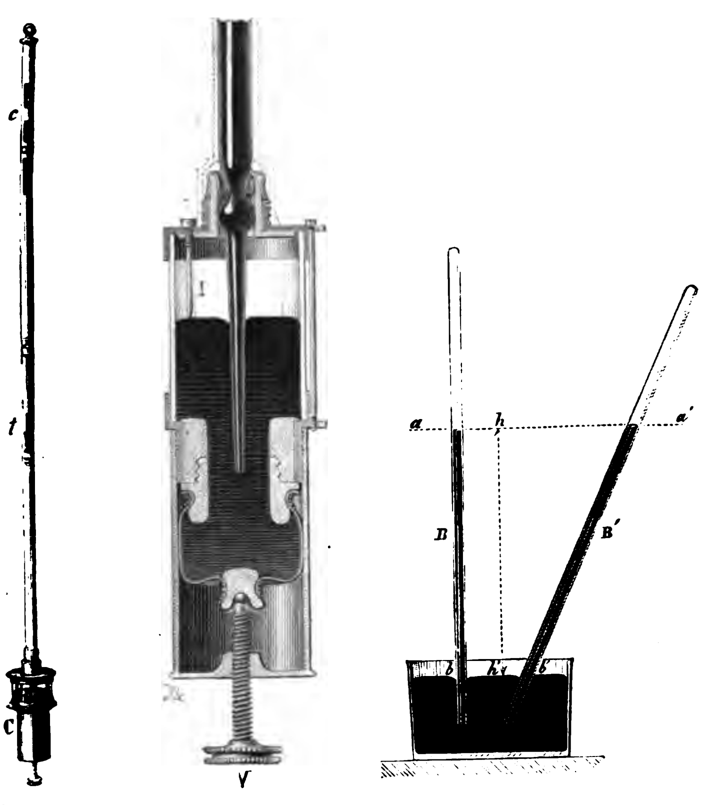


Fig. 46. — Baromètre de Fortin.

Fig. 47. — Cuvette du baromètre de Fortin.

Fig. 48. — Disposition pour montrer la nécessité d'une position verticale.

coïncide très-exactement avec le zéro de la graduation marquée sur la tige.

4° Faire glisser le curseur BH (fig. 49) le long de la tige du baromètre, jusqu'à ce que le plan horizontal qui contient le 0° du vernier soit tangent à la partie supérieure de la colonne de mercure, c'est-à-dire au sommet de la convexité du ménisque. On reconnaît qu'il en est ainsi lorsque l'œil, appliqué dans le même plan,

n'aperçoit plus aucun jour entre le point culminant du métal et l'arête du vernier. La figure 50, dans laquelle la forme du ménisque est plus accentuée, met en évidence cette disposition.

5° Effectuer la lecture du degré barométrique en cherchant à quel point de la graduation de la tige correspond le 0° du vernier. Supposons qu'il se trouve compris entre 760^{mm} et 761^{mm} : il s'agit de savoir quelle est la fraction de millimètre qui doit s'ajouter







FIG. 49. — Curseur du baromètre de Fortin.

FIG. 50. — Forme du ménisque, et mesure de la hauteur de la colonne mercurielle.

à 760^{mm}. A cet effet, on cherche, parmi les dix divisions du vernier, quelle est celle qui coïncide avec une des divisions de la tige. D'après le mode de graduation adopté, la coïncidence ne peut jamais avoir lieu que pour une seule de ces divisions. Admettons que ce soit la septième, la fraction de millimètre qu'il faudra ajouter à 760^{mm} sera $0^{mm},7$, de sorte que la hauteur totale, exprimée en dixièmes de millimètre, deviendra $760^{mm},7$ (1).

(1) Le *vernier* est un instrument d'un usage si général, qu'il importe d'en bien connaître la construction et la théorie. Voici quel en est le principe :
Supposons une règle fixe AB divisée en millimètres (fig. 51), et considérons une deuxième règle mobile CD renfermant neuf millimètres divisés en dix parties égales.

Corrections barométriques. — Il ne suffit pas, pour connaître exactement la pression barométrique, de mesurer avec précision la hauteur de la colonne mercurielle qui lui fait équilibre; il faut encore rectifier cette hauteur, en lui appliquant les corrections que nécessitent certaines influences, telles que celles de la température et de la capillarité.

Influence de la température. — La théorie indique et l'expérience prouve que la hauteur barométrique se modifie sans cesse sous l'influence de la température, alors même que la pression extérieure se maintient absolument constante. Le mercure, se dilatant par la chaleur et se contractant par le froid, éprouve des variations continuelles dans sa densité, et la hauteur nécessaire pour équilibrer une même pression doit varier elle-même en raison de

Si cette seconde règle peut glisser le long des divisions de la première, elle formera un *vernier* et permettra d'apprécier très-facilement, et sans confusion pour l'œil, les dixièmes de millimètre.

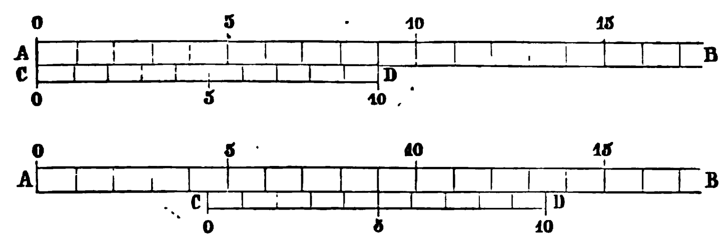


Fig. 51. — Théorie du vernier.

En effet, plaçons d'abord le 0° du vernier en coïncidence avec le 0° de la règle fixe, chacune des divisions de ce vernier va se trouver en retard, par rapport aux divisions de la règle fixe qui lui correspondent, savoir : la première de $0^{mm},1$; la seconde de $0^{mm},2$; la troisième de $0^{mm},3$; la dixième de $1^{mm},0$.

Plaçons ensuite le 0° du vernier dans une position quelconque, par exemple entre les divisions 4 et 5 de la grande règle, comme cela se voit dans le dessin inférieur : il y aura toujours un des traits du vernier qui sera en coïncidence avec un des traits de la grande règle. Admettons, comme cela se présente dans la figure, que ce soit le cinquième, que faut-il en conclure ? Qu'à partir de cette coïncidence et en remontant vers le 0°, chacune des divisions du vernier est en retard d'un dixième de millimètre sur le trait de la grande règle qui occupe le même rang qu'elle. Par conséquent, le 0° du vernier qui forme la cinquième division à gauche est en retard de cinq dixièmes de millimètre sur le cinquième trait de la grande règle à partir de la même coïncidence. Par conséquent aussi, le 0° du vernier se trouve à cinq dixièmes de millimètre au delà de la quatrième division de la grande règle.

En résumé, le chiffre de la grande règle au delà duquel se trouve le zéro du vernier exprime le nombre de millimètres auquel correspond la pression barométrique, et celui qui représente la division du vernier pour laquelle a lieu la coïncidence exprime le nombre de dixièmes de millimètre qu'il faut ajouter à cette pression.

cette circonstance. Pour que les hauteurs barométriques, observées à des températures diverses, deviennent comparables entre elles, on a coutume de les ramener à ce qu'elles seraient si le mercure était à 0°, et voici les principes sur lesquels on s'appuie pour effectuer cette correction.

Soit H la hauteur barométrique observée à la température t; soit H^o la hauteur corrigée pour la température 0°; soient de même d et d^o les densités que le mercure possède à t et à 0° : les hauteurs étant en raison inverse des densités, on doit avoir $H^o : H :: d : d^o$.

Mais il est évident, d'un autre côté, que, pour un même liquide dont le poids demeure invariable, les volumes sont en raison inverse des densités; de sorte que, si le volume est 1 à 0°, et $1 + Kt$ à t, on a la relation $1 : 1 + Kt :: d : d^o$.

On voit, en rapprochant ces deux formules, qu'elles ont un rapport commun $d : d^o$. On peut donc supprimer ce rapport et mettre en proportion les quatre termes restants. On obtient alors $H^o : H :: 1 : 1 + Kt$, d'où l'on tire : $H^o = \frac{H}{1 + Kt}$.

En résumé, toutes les fois qu'on veut corriger et ramener à 0° la hauteur H d'une colonne barométrique observée à t, il suffit de diviser cette hauteur H par le binôme de dilatation $1 + Kt$, K étant le coefficient de dilatation du mercure, ou l'accroissement de volume qu'il éprouve, quand sa température s'élève d'un degré. M. Regnault a déterminé ce coefficient avec le plus grand soin, et l'a trouvé égal à 0.0001803 pour les températures comprises entre 0° et 30°.

La température a aussi pour effet de faire varier la grandeur des divisions de la règle graduée qui servent à mesurer la hauteur barométrique. Si l'on suppose que ces divisions ont été établies pour la température 0°, elles n'ont plus leur valeur exacte à la température t : elles sont nécessairement plus espacées qu'elles ne devraient être, et leur nombre devient trop petit pour la même hauteur de colonne mercurielle. Ainsi appelons H^o la hauteur observée à 0°; à la température t, cette hauteur devient $H^o (1 + lt)$, l représentant le coefficient de dilatation linéaire de la substance dont la règle est formée (1). Les divisions de la

(1) La règle sur laquelle se trouve marquée la graduation dans le baromètre de Fortin est ordinairement en laiton, et le coefficient de dilatation linéaire du laiton, c'est-à-dire l'accroissement de longueur qu'il éprouve pour l'unité de température, est $l = 0,0000188$.

règle se sont espacées en raison même de cet accroissement de hauteur ; en sorte que leur nombre est trop petit dans le rapport de 1 à $1 + lt$. La hauteur H observée à t devient donc, quand on la corrige de l'influence de la dilatation de la règle, $H(1 + lt)$.

Il est à remarquer que les deux dilatations du mercure et de la règle agissent en sens inverse l'une de l'autre, la première ayant pour effet d'augmenter la hauteur proportionnellement à $1 + Kt$, la seconde ayant pour effet de la diminuer proportionnellement à $1 + lt$.

La formule générale qui corrige cette double influence, et qui permet de ramener à 0° la hauteur barométrique observée à t, peut donc se résumer de la manière suivante : $H^{\circ} = H \frac{1 + lt}{1 + Kt}$.

La correction relative à la dilatation de la règle est généralement un peu fictive, car elle suppose que les divisions ont été établies à la température de 0°, ce qui n'est pas toujours vrai. Dans l'impossibilité de connaître la température pour laquelle les divisions ont leur valeur nominale, on soumet la règle du baromètre à une comparaison minutieuse avec une règle étalon, et on obtient ainsi une base certaine pour la correction dont il s'agit. Mais cette correction est toujours si faible, et elle modifie si peu les résultats de l'observation, qu'on la néglige le plus souvent, pour ne tenir compte que de celle qui se rapporte à la dilatation du mercure.

Influence de la capillarité. — La dépression que le mercure éprouve dans les tubes de verre par l'effet de la capillarité est encore une cause de variation dans la hauteur de la colonne barométrique. Dans les baromètres à installation fixe, on peut, sans inconvénient, donner au tube une section assez grande pour que les effets de la capillarité soient insensibles : un diamètre intérieur de 25 à 30 millimètres suffit pour cela. Mais dans le baromètre de Fortin, où le diamètre du tube n'excède pas ordinairement 5 à 6 millimètres, la correction est nécessaire.

On a cru pendant longtemps que le diamètre du tube était la seule chose à considérer ; mais on sait aujourd'hui qu'il y a à tenir compte de la forme du ménisque, laquelle peut varier très-notablement. Il faut donc, pour avoir la valeur exacte de la dépression, faire la double correction que nécessitent ces deux circonstances.

1° Un premier moyen de déterminer le diamètre intérieur d'un tube

barométrique consiste à peser ce tube successivement vide et plein de mercure. La différence fait connaître le poids du cylindre de mercure qui correspond à la capacité intérieure du tube, et par suite le diamètre de ce cylindre, d'après la formule bien connue $P = VD$. Si, en effet, on met à la place de V son égal $\pi r^2 h$ (1), on a $P = \pi r^2 h D$, d'où l'on déduit $r = \sqrt{\frac{P}{\pi h D}}$.

2° Quand la détermination précédente n'a pas été faite pour le baromètre dont on fait usage, on peut déduire approximativement le diamètre intérieur du tube de la détermination de son diamètre extérieur. En effet, les tubes qui servent à la construction des baromètres ont une épaisseur de verre qui est sensiblement la même pour tous les tubes de même calibre. Lorsque le diamètre extérieur est compris entre 8 et 10 millimètres, l'épaisseur de la paroi est de $1^{mm},15$; elle devient égale à $1^{mm},25$, si le diamètre varie entre 10 et 12 millimètres. D'après cela, le diamètre extérieur différant du diamètre intérieur par deux épaisseurs de verre, il faut en retrancher $2^{mm},3$ ou $2^{mm},5$ suivant qu'il est compris entre 8^{mm} et 10^{mm} ou entre 10^{mm} et 12^{mm}.

Fig. 52. — Flèche du ménisque.

On entend par *hauteur* ou *flèche du ménisque* la distance comprise entre les deux plans horizontaux qui correspondent, l'un au sommet, l'autre à la base du ménisque. Dans la figure 52, la flèche du ménisque est représentée par la ligne verticale hh' comprise entre les deux plans horizontaux aa' et bb'.

Pour un même tube, la flèche n'est pas constante ; elle varie selon que le ménisque s'est formé pendant un mouvement ascendant ou descendant du mercure. Il est donc nécessaire de la déterminer pour chaque cas particulier, si l'on veut apporter une grande rigueur dans l'observation.

La détermination peut se faire sur le baromètre lui-même, en amenant successivement le zéro du vernier : 1° dans le plan aa' qui

(1) π est le rapport approché de la circonférence au diamètre, et il équivaut à 3.1416; h est la hauteur du cylindre, hauteur que l'on peut mesurer avec précision ; r est le rayon intérieur ou le demi-diamètre du tube barométrique.

est tangent au sommet du ménisque ; 2° dans le plan bb' qui est tangent à la base du ménisque, et qui comprend le cercle de contact du mercure et du verre. La différence entre les deux positions qu'il occupe sur la règle exprime la hauteur hh' du ménisque.

Quand on a déterminé le diamètre intérieur du tube barométrique et la flèche du ménisque formé par la surface du mercure, on possède les deux éléments de la correction relative à la capillarité. On se sert, à cet effet, de la table à double entrée, déduite par M. Delcros de la formule de M. Schleiermacher. Nous avons reproduit cette table à la fin de l'ouvrage.

Si les données de l'observation ne se trouvaient pas représentées d'une manière exacte dans ce tableau, on pourrait déterminer la dépression par le calcul qui suit :

Soient :

d. . . . Le diamètre intérieur du tube ;
h. . . . La hauteur du ménisque ;
x. . . . La dépression correspondant au diamètre d ;
x'. . . . La dépression correspondant aux deux données ;
d'. . . . Celui des diamètres intérieurs marqués au tableau, qui se rapproche le plus de d ;
h'. . . . Celle des hauteurs du ménisque, marquées au tableau, qui se rapproche le plus de h ;
. . . . La dépression que le tableau indique comme correspondant aux deux valeurs de d' et de h' ;

On a successivement :

$$d : d' :: p : x \text{. . . . . d'où } x = \frac{d'}{d} p$$

$$h' : h :: x : x' \text{. . . . . d'où } x' = \frac{h}{h'} x$$

En mettant à la place de x dans la seconde équation, la valeur $\frac{d'}{d}p$ qui lui est assignée dans la première, on arrive à l'équation finale :

$$x' = \frac{h\,d'}{h'd}\,p$$

Application du Baromètre à la mesure des hauteurs.— Parmi les usages auxquels on destine le baromètre, un des plus importants est celui qui se rapporte à la mesure des hauteurs. On peut, à l'aide de cet instrument, connaitre la distance verticale qui sépare

deux stations inégalement élevées, telles, par exemple, que le sommet et la base d'une montagne.

Si l'air avait partout la densité qu'il possède à la surface de la terre, rien ne serait plus simple que de connaître la hauteur de ses couches d'après la hauteur de la colonne mercurielle qui leur ferait équilibre. Mais la densité de l'air diminue à mesure qu'on s'élève; et l'observation montre qu'elle dépend de plusieurs éléments dont l'un surtout, la température, varie suivant une loi tout à fait inconnue. Ce n'est qu'en ayant recours à certaines hypothèses qu'on a pu établir une formule mathématique propre à faire connaître les hauteurs au moyen du baromètre ; et on a dû calculer les valeurs des coefficients que cette formule renferme, à l'aide de déterminations expérimentales directes.

Babinet a donné, après Laplace, une formule très-simple, qui permet de connaitre la distance x qui sépare les deux stations, quand on connaît : 1° les hauteurs H et h des colonnes de mercure ramenées à 0° qui leur correspondent ; 2° les températures t et t' des couches d'air dans lesquelles elles se trouvent. Voici cette formule :

$$x = 16\,000 \frac{H - h}{H + h}\left[1 + \frac{2(t + t')}{1000}\right]$$

Cette formule exige que la hauteur x ne dépasse pas 1000 à 1200 mètres ; et elle exige en outre que les deux observations aient lieu simultanément.

HUITIÈME MANIPULATION

Etant donné un volume d'air humide à une pression moindre que la pression atmosphérique, et à une température supérieure à 0°, déterminer le volume que ce gaz occuperait, s'il était sec, à 0° et à 760^{mm}.

Quoique cette détermination n'exige, pour ainsi dire, aucune manipulation spéciale, nous avons cru devoir la faire figurer dans

le cadre des travaux pratiques, à cause de l'importance particulière qu'elle présente pour le pharmacien chimiste.

Toutes les fois, en effet, qu'un gaz est recueilli sur l'eau ou sur le mercure, il importe, pour avoir la mesure exacte de son volume, de tenir compte des circonstances qui le modifient, c'est-à-dire de la température à laquelle il se trouve, de la pression qu'il supporte, de l'état hygrométrique qu'il présente. On est convenu, pour rendre toutes ces mesures comparables, de les ramener à des conditions qu'on appelle normales et qui sont :

$0°$	pour la température ;
$0^{m},760$	pour la pression ;
$0°$	pour l'état hygrométrique, cet état hygrométrique $0°$ correspondant à la siccité absolue.

Influence de la température. — Gay-Lussac a reconnu que, la pression demeurant la même, tous les gaz secs, quelle que soit leur nature, s'accroissent d'une même fraction de leur volume à $0°$, pour chaque élévation de température de 1 degré (1).

Cette fraction du volume à $0°$, qui constitue le coefficient de dilatation des gaz est égale à $\frac{1}{272}$, ou, en fraction décimale, à 0,00367. On la représente généralement par α.

Par conséquent si à $0°$ le volume d'un gaz est 1, à $10°$ il deviendra $1 + 10\,\alpha$. Et si le volume est V à $0°$, à t degrés, il deviendra $V + V\,\alpha t$, ou, ce qui est la même chose, $V\,(1 + \alpha t)$.

Réciproquement, si le volume d'un gaz est V' à t degrés, comme ce volume peut se représenter par $V\,(1 + \alpha t) = V'$ on aura la valeur du volume V à $0°$ par la simple formule $V = \frac{V'}{1 + \alpha t}$.

La correction relative à la température consiste donc à diviser tout simplement par $1 + \alpha t$ le volume qui se rapporte à la température t de l'observation.

Influence de la pression. — Loi de Mariotte. — La loi de Mariotte, suffisamment exacte dans toutes les applications qu'on peut en faire en Chimie, s'énonce en disant que, la température demeu-

(1) D'après les recherches plus récentes de M. Regnault et de M. Magnus, cette fraction n'est pas rigoureusement la même pour tous les gaz. Elle n'est pas non plus mathématiquement la même pour le même gaz quand on fait varier sa pression initiale. Mais dans l'un comme dans l'autre cas, les différences sont assez faibles pour pouvoir être négligées.

rant la même, les volumes occupés successivement par une même masse de gaz sec, sont en raison inverse des pressions qu'elle supporte.

Si V est le volume à la pression H, et V′ le volume à la pression H′, on a la relation $VH = V'H'$; ou, si l'on désigne par *d* et *d′* les densités du gaz aux pressions H et H′, on a la relation $\frac{H}{d} = \frac{H}{d'}$.

Pour connaître la pression supportée par un gaz sec contenu dans une éprouvette, on enfonce ou on soulève cette éprouvette, jusqu'à ce que le niveau du mercure soit le même au dedans et au dehors du tube. La pression exercée par le gaz intérieur fait alors équilibre à la pression exercée par l'air extérieur ; elle se mesure donc par la hauteur H de la colonne barométrique au moment de l'expérience, et il suffit, pour obtenir le volume V correspondant à la pression normale, de poser l'équation : $V = V' \times \frac{H}{760}$, V′ étant le volume de gaz qui correspond à la pression H.

Mais il n'est pas toujours possible d'opérer ainsi : il arrive souvent que la disposition de la cuvette ne permet pas d'établir l'égalité des niveaux extérieur et intérieur. En pareil cas, on mesure la hauteur verticale *h* de la colonne de mercure qui se trouve soulevée au-dessus du mercure de la cuvette ; et la pression exercée par le gaz, au lieu d'être égale à H, n'est plus égale qu'à H diminué de *h*, ou à $H - h$. La correction relative à la pression est alors exprimée par la formule $V = V' \frac{H-h}{760}$.

Influence simultanée de la température et de la pression. — Le volume d'un gaz est toujours le même à une température et sous une pression données, de quelque manière que ce gaz ait été amené dans les conditions où il se trouve. Que les variations se soient produites simultanément ou qu'elles n'aient eu lieu que successivement et dans tel ou tel ordre, le résultat final est toujours le même ; aussi peut-on suivre la même voie dans les corrections que l'on fait subir au gaz. Qu'on effectue d'abord le changement de pression, la température restant la même, on pourra appliquer la loi de Mariotte. Qu'on effectue ensuite le changement de température, la nouvelle pression demeurant la même, on pourra appliquer la loi de Gay-Lussac. Le gaz se trouvera ramené, par le double changement, à la température et à la pression assignées.

La même chose arrivera, si les deux corrections sont effectuées simultanément, et dans une seule formule qui représente l'application simultanée des deux lois. On aura alors $V = V' \times \frac{H - h}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$ ou, ce qui est la même chose : $V = V' \frac{H - h}{760 (1 + \alpha t)}$.

Influence de l'état hygrométrique. — Lorsque le gaz, au lieu d'être sec, comme nous l'avons supposé jusqu'ici, contient de la vapeur d'eau en plus ou moins grande quantité, les corrections que nous venons d'indiquer ne suffisent plus à la mesure exacte de son volume. La force élastique de la vapeur d'eau qu'il renferme, est une circonstance nouvelle dont il faut nécessairement tenir compte.

Dans l'incertitude où l'on est sur le véritable état hygrométrique du gaz, et pour se soustraire aux difficultés qu'entraînerait une pareille mesure, si on voulait la pratiquer avec la rigueur nécessaire, on introduit dans le tube quelques gouttes d'eau qui ne tardent pas à produire la saturation, c'est-à-dire à donner à la force élastique de la vapeur d'eau répandue dans le gaz, sa valeur maximum pour la température à laquelle elle se trouve. Et, comme on a reconnu que, dans le mélange des gaz et des vapeurs qui ne réagissent pas chimiquement, la force élastique totale est toujours la somme des forces élastiques isolées, il en résulte que, si F représente la tension maximum de la vapeur d'eau à la température t, la pression exercée par le gaz n'est plus $H - h$, comme nous l'avons admis jusqu'ici, mais $H - h - F$.

Formule générale de correction. — Si V' représente le volume de gaz saturé d'humidité à la température t et à la pression $H - h$, on aura pour le volume V correspondant aux conditions normales $V = V' \times \frac{H - h - F}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$, ou, ce qui est la même chose : $V = V' \frac{H - h - F}{760 (1 + \alpha t)}$.

Mode opératoire. — Pour recueillir et mesurer le gaz produit dans une opération de chimie ou de pharmacie, on se sert avec avantage de la cuvette en fonte représentée, fig. 53. En T se trouve le tube mesureur gradué en centimètres cubes dans toute son étendue. Ce tube, rempli de mercure et renversé sur le mercure, est maintenu dans une position verticale au moyen du support

S auquel se trouve également attachée la tige d'un thermomètre t dont le réservoir plonge dans le mercure de la cuvette. Celle-ci présente de a en c une cavité profonde qui permet d'enfoncer plus ou moins le tube T et de faire ainsi varier la hauteur de la colonne mercurielle qui s'y trouve contenue.

1° Recueillir le gaz dans le tube gradué T rempli de mercure et renversé sur le mercure ;



Fig. 53. — Appareil pour la mesure du volume des gaz.

2° Introduire, à l'aide d'une pipette courbe p (fig. 54), deux ou trois gouttes d'eau dans l'intérieur du tube gradué ; agiter à plusieurs reprises, et attendre quelques instants pour que la vapeur qui se forme puisse prendre son maximum de tension ;

3° Faire monter ou descendre le tube dans la cuvette, jusqu'à ce que le niveau du mercure soit exactement le même au dedans et au dehors du tube (1). Noter la température t, ainsi

(1) Il faut avoir soin de ne pas échauffer le gaz pendant cette petite manipulation.

que la division du tube qui limite le volume du gaz. Ce volume V′ correspond évidemment à la pression H — F, H représentant la pression extérieure donnée par le baromètre, et F la tension maximum de la vapeur d'eau pour la température t ;

4° Pour avoir le volume V qu'occuperait le gaz sec à 0° et à 760^{mm}, il suffit de résoudre l'équation : $V = V' \frac{H - F}{760 (1 + \alpha t)}$.

Si la forme de la cuvette ne permettait pas d'établir l'égalité des niveaux, il faudrait, après avoir introduit dans le tube la petite quantité d'eau qui doit saturer le gaz, placer ce tube dans une position verticale, l'y maintenir quelque temps pour qu'il reprenne exactement la température extérieure t, et mesurer alors la hauteur h de la colonne mercurielle qui exprime la différence entre les deux niveaux intérieur et extérieur.

Fig. 54. — Pipette courbe.

On aurait ainsi un volume V″, différant du premier et correspondant à la pression H — h — F. La formule qui, dans ce cas, donnerait le volume V d'air sec à 0° et à 760^{mm} serait la formule générale : $V = V'' \frac{H - h - F}{760 (1 + \alpha t)}$ (1).

Données d'une expérience pratiquée sur un certain volume d'air :

Soient :

V′....	Volume d'air saturé de vapeur d'eau, à t et à H — h	35^{cc},6
t.....	Température de l'air dont il s'agit	19°,5
H.....	Pression barométrique corrigée	758^{mm},4
h.....	Hauteur de la colonne mercurielle qui forme la différence des niveaux, également corrigée	112,2
F.....	Tension maximum de la vapeur d'eau à 19°,5.	16,86
V.....	Volume d'air sec à 0° et à 760^{mm}.	

(1) Dans cette formule, comme dans toutes celles qui précèdent, les hauteurs H et h du mercure qui sont relatives à la température t de l'observation, doivent être corrigées et ramenées à la température 0°, en les divisant par le binôme de dilatation du mercure $1 + Kt$.

On a, d'après les indications qui précèdent :

$$V = V' \frac{H - h - F}{760\,(1 + \alpha t)}$$

Et, en passant aux nombres :

$$V = 35^{cc},6 \frac{758,4 - 112,2 - 16,86}{814,24} = 27^{cc},51.$$

est rare que les gaz, dont on mesure le volume, soient réellement saturés de vapeur d'eau, et pourtant cet état de saturation est absolument nécessaire, si l'on veut que la correction relative à F soit justement appliquée. Dans l'exemple que nous rapportons, nous avons attendu le temps nécessaire pour que la vapeur ait pris son maximum de tension. Dans le vide, cela se fait instantanément : mais dans les gaz à une pression voisine de la pression atmosphérique, cela exige toujours un temps plus ou moins long.

NEUVIÈME MANIPULATION

Déterminer, par deux dosages successifs, la proportion d'acide carbonique qui existe à l'état libre et à l'état combiné dans une eau gazeuse bicarbonatée.

Les eaux bicarbonatées gazeuses renferment l'acide carbonique sous deux états différents : 1° *à l'état combiné*, formant des bicarbonates alcalins, terreux ou métalliques ; 2° *à l'état libre*, constituant une simple dissolution de ce gaz dans l'eau.

Plusieurs méthodes ont été indiquées pour effectuer le dosage de l'acide carbonique sous ces deux états. Sans parler de celles qui rentrent dans le domaine exclusif de la chimie, nous rappellerons sommairement les deux suivantes, qui utilisent plus particulièrement les procédés de la physique :

1° On fait bouillir un volume déterminé d'eau dans un grand ballon qui s'en trouve exactement rempli, et on recueille le gaz dégagé sur le mercure. L'évaluation ainsi obtenue n'est jamais exacte, parce que l'acide carbonique recueilli représente non-seulement le gaz qui était à l'état de libre dissolution dans l'eau, mais

une portion variable de celui qui était à l'état de combinaison, sous forme de bicarbonate alcalin ou terreux.

2° On introduit dans un flacon ordinaire un volume déterminé d'eau minérale ; on adapte à son col un tube à boules de Liebig, contenant du chlorure de baryum ammoniacal, et on termine l'appareil par une pompe de Gay-Lussac, à l'aide de laquelle on peut faire le vide au-dessus de l'eau. Ici l'acide carbonique libre est le seul qui se dégage ; car les bicarbonates alcalins ou terreux sont indécomposables par l'action du vide. On recueille le carbonate de baryte formé, on le sèche et on le pèse. On déduit de son poids celui de l'acide carbonique qui existait à l'état de liberté dans l'eau.

Dans l'opération qui fait l'objet de la manipulation actuelle, on fait usage du procédé que j'ai fait connaître (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, XXX, 321), et qui donne le moyen d'obtenir successivement le dosage de l'acide carbonique libre et de l'acide carbonique combiné. Ce procédé repose sur l'emploi du *vide barométrique*.

Principe : 1° Lorsqu'on introduit dans le vide du baromètre une petite quantité d'une eau bicarbonatée gazeuse, telle que celle de Vals ou de Vichy, l'acide carbonique qui était simplement dissous se dégage tumultueusement pour remplir l'espace vide qui lui est offert ; tandis que celui qui était combiné se maintient sous cette forme, et résiste par conséquent à l'épreuve du vide (1).

2° Lorsque le dégagement du gaz a complétement cessé, l'expérience montre que l'eau minérale retient encore une petite quantité d'acide carbonique libre. Mais cette quantité peut être facilement connue ; car c'est celle qui correspond à la saturation de l'eau pour les conditions particulières où elle se trouve (2).

(1) L'expérience montre que les bicarbonates terreux sont eux-mêmes indécomposables dans cette condition. L'eau de *Saint-Alyre* qui, comme on sait, est très-chargée de bicarbonate calcaire, peut rester impunément pendant plusieurs jours dans le vide du baromètre, sans que sa transparence soit en rien troublée. Et si, après avoir dépouillé l'eau de tout le gaz libre qu'elle peut retenir, on dose séparément l'acide carbonique et la chaux, on les trouve sensiblement dans le rapport qui correspond à la formule du bicarbonate de chaux, $CaOC^2O^4$.

(2) M. Bunsen a déterminé avec beaucoup de soin les coefficients divers qui expriment la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau pour toutes les températures comprises entre 0° et 20°. Puis, ayant recherché l'influence que la pression peut avoir sur ces nombres, il a reconnu que la loi établie par Henry et Dalton peut s'appliquer à toutes

Pour avoir le dosage de l'acide carbonique libre, il suffit donc d'ajouter au gaz qui s'est spontanément dégagé, celui que le calcul indique comme étant retenu en dissolution dans l'eau.

3° Si, après avoir ainsi mesuré le gaz libre, on vient à traiter l'eau minérale, dans le tube même où elle se trouve contenue, par un léger excès d'acide sulfurique au dixième, on voit se manifester un nouveau dégagement de gaz : ce gaz est l'acide carbonique, provenant des bicarbonates que l'acide sulfurique a décomposés.

Cette seconde quantité peut être mesurée tout aussi facilement que la première : elle représente l'acide carbonique qui existait à l'état de combinaison dans l'eau.

Description de l'appareil. — L'appareil dont on fait usage dans cette manipulation est, à peu de chose près, le même que celui qui est employé dans les cabinets de physique pour mesurer la force élastique de la vapeur d'eau entre 0° et 100°.

Il comprend quatre tubes barométriques *a b c d* (fig. 55) de 15 millimètres environ de diamètre, disposés sur un même support SS', et ayant une cuvette commune C, comme l'indique le dessin. Ces quatre tubes sont gradués, sur toute leur longueur, en parties d'égale capacité.

Les deux tubes *a* et *b* sont destinés à donner : le premier la pression barométrique H ; le second, la force élastique maximum *f* qui appartient à la vapeur de l'eau minérale pour la température *t* à laquelle se fait l'observation. Le troisième et le quatrième tube sont destinés tous deux à l'opération du dosage : le tube *c* doit donner la proportion de gaz libre ; le tube *d* donne le volume total occupé par le gaz libre et par le gaz dégagé de sa combinaison.

Un thermomètre T, placé sur le support SS' de l'appareil, donne la température à laquelle se trouvent soumis simultanément les quatre tubes ; et, comme on n'emploie ni manchon de verre, ni bain-marie, il importe d'opérer dans une pièce tranquille, à l'abri de tout courant d'air.

Entre les tubes *b* et *c* se trouve une tige verticale de laiton, L,

les pressions possibles, même à celles qui sont le plus voisines du vide absolu. Nous reproduirons à la fin de l'ouvrage le tableau des coefficients de solubilité de l'acide carbonique, tel qu'il a été établi par M. Bunsen.

terminée à sa partie inférieure par une pointe d'acier. Cette tige est graduée en centimètres linéaires à partir de sa pointe, qui forme le zéro de l'échelle; elle peut être élevée ou abaissée, selon le besoin,

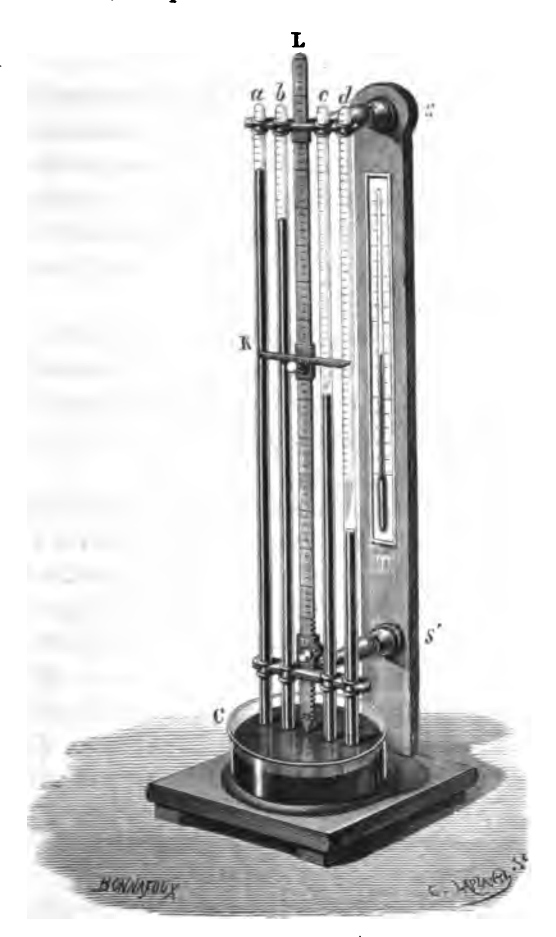


Fig. 55. — Appareil pour doser successivement et comparativement l'acide carbonique libre et l'acide carbonique combiné dans les eaux minérales.

au moyen d'une vis à roue d'engrenage *v*, jusqu'à ce que sa pointe se trouve exactement tangente à la surface du mercure dans la cuvette. Un curseur horizontal K peut glisser à frottement doux le long de cette tige, et donner ainsi, à tout instant, la hauteur *h* de la colonne mercurielle dans chacun des tubes.

Mode opératoire. — 1° Remplir le tube *a* de mercure sec et pur, et le renverser sur le mercure. Mesurer la hauteur H′ de la colonne mercurielle qui reste suspendue au-dessus du niveau extérieur, et noter la température *t*. La pression extérieure H sera donnée par la formule ordinaire $H = \frac{H'}{1 + Kt}$.

2° Verser du mercure dans le tube *b* jusqu'à un centimètre environ de l'orifice, et achever de le remplir avec l'eau minérale à essayer, que l'on a préalablement dépouillée de tout son gaz libre, soit par l'ébullition, soit par l'action répétée du vide (1). Appliquer le doigt sur l'orifice du tube, retourner celui-ci, et n'enlever le doigt que lorsque la partie inférieure du tube plonge complétement dans le mercure de la cuvette.

Quand l'état des liquides est devenu stationnaire, mesurer et corriger la hauteur de la colonne mercurielle suspendue dans le tube ; *h* étant cette hauteur corrigée, la tension maximum *f* qui appartient à la vapeur de l'eau minérale essayée est donnée par la formule $f = H - h$ (2).

3° Introduire du mercure dans le tube *c* jusqu'aux neuf dixièmes environ de sa hauteur, et achever de le remplir avec l'eau minérale, prise cette fois dans son état naturel, en ayant soin d'opérer assez vite et à une température assez basse pour ne perdre aucune trace du gaz qu'elle tient en dissolution (3). Appliquer rapidement le doigt sur l'orifice du tube, sans s'inquiéter des quelques gouttes d'eau qui peuvent être perdues pendant cette manipulation (4), et en s'attachant seulement à éviter toute introduction d'air dans le tube. Retourner enfin celui-ci, et faire plonger son orifice dans le bain de mercure.

(1) Cette action répétée du vide consiste à retourner le tube à plusieurs reprises, et à le remplir chaque fois de mercure jusqu'à ce que la dépression de la colonne mercurielle devienne constante. On a ainsi la preuve que le liquide ne dégage plus de gaz, et que la vapeur de l'eau minérale est la seule force qui agisse pour déprimer le niveau du mercure dans le tube.

(2) *h* ne représente pas seulement la hauteur de la colonne mercurielle, mais aussi celle de la petite couche d'eau minérale qui lui est superposée. On l'évalue en mercure en la divisant par 13,59.

(3) Il est souvent nécessaire, quand l'eau est riche en gaz, de refroidir préalablement le vase où elle se trouve contenue.

(4) En effet, le volume d'eau minérale sur lequel porte l'opération est indiqué par la graduation du tube, et n'est affecté nullement par les pertes de liquide qui peuvent avoir été faites antérieurement à la mesure.

Une vive ébullition se manifeste. L'eau abandonne la plus grande partie de l'acide carbonique qu'elle tenait à l'état de libre dissolution, et elle en reste saturée pour les conditions particulières où elle se trouve.

Quand le dégagement du gaz a complétement cessé, on agite légèrement la petite colonne d'eau pour être assuré qu'elle est bien à l'état de saturation ; puis, au bout de quelques minutes, quand l'équilibre est de nouveau établi, on procède aux observations : le gaz dégagé se mesure et se corrige par la méthode ordinaire ; celui qui est retenu en dissolution se calcule d'après les données scientifiques des expériences de M. Bunsen. Représentons par :

- V..... Volume total que présente l'acide carbonique libre, lorsqu'il est ramené aux conditions normales, c'est-à-dire, à 0°, à 760mm et à l'état de siccité parfaite ;
- V'.... Volume du gaz dégagé avant les corrections ;
- H..... Pression que supporte le gaz dans la chambre barométrique ;
- f..... Tension maximum de la vapeur d'eau qui l'accompagne ;
- α..... Coefficient de dilatation des gaz = 0.00367 ;
- v.... Volume du liquide sur lequel a porté l'opération ;
- ω..... Coefficient de la solubilité de l'acide carbonique pour la température t ;
- H'.... Pression moyenne à laquelle se trouve soumis le gaz qui reste en dissolution dans l'eau ;

La formule générale qui donne la totalité du gaz libre s'exprime alors de la manière suivante :

$$V = V' \frac{H - f}{760\,(1 + \alpha t)} + v\,\omega\,\frac{H'}{760}$$

4° Enfin, le quatrième tube ayant été préparé très-exactement comme le troisième, et ayant donné lieu au même dégagement de gaz libre, on y fait passer à l'aide d'une pipette courbe un léger excès d'acide sulfurique au dixième. Les bicarbonates sont à l'instant même décomposés : une nouvelle quantité de gaz vient s'ajouter à la première, on la mesure par le même procédé.

La différence entre les déterminations fournies dans le même moment et sur la même quantité d'eau par les tubes *e* et *d* exprime précisement la proportion d'acide carbonique qui existait à l'état de bicarbonate.

Avantages particuliers du procédé barométrique qui vient d'être décrit. — Les procédés chimiques ordinairement employés

pour apprécier l'acide carbonique libre et combiné dans les eaux minérales ne permettent pas son dosage direct et séparé sous ces deux états. Le chlorure de baryum ammoniacal par lequel on a coutume de traiter l'eau minérale précipite à l'état de carbonate de baryte tout l'acide carbonique libre et combiné que cette eau contenait en dissolution (1). Lorsqu'on en a déterminé le poids, on prélève sur la somme totale ce qui est nécessaire pour former des bicarbonates avec les bases trouvées par l'analyse, et on considère comme acide libre tout l'acide carbonique qui excède cette quantité.

Ce dosage indirect et par différence conduit souvent aux erreurs les plus grossières. C'est ainsi que l'eau des Célestins, à Vichy, a été trouvée moins gazeuse que l'eau de l'hôpital, quand il est évident, pour tout le monde, qu'elle renferme une quantité d'acide libre beaucoup plus considérable.

Le procédé du vide barométrique offre précisément cet avantage de donner successivement, et d'une manière directe, le dosage de l'acide carbonique sous ses deux états.

La facilité avec laquelle on dose l'acide carbonique par le procédé du vide permet de résoudre sur les eaux minérales diverses questions qui ne sont pas sans intérêt :

Par exemple, on peut comparer la stabilité relative des diverses eaux gazeuzes, et observer la déperdition journalière que chacune d'elles éprouve quand elles sont toutes placées dans les mêmes conditions. On reconnaît ainsi que les pertes éprouvées ne sont pas en rapport avec les nombres qui expriment la richesse en gaz libre. Les eaux alcalines sont, en général, celles où domine la force d'attraction, et où le dégagement du gaz éprouve le retard le plus considérable.

On peut de même étudier dans les diverses eaux le rapport qui existe entre les deux quantités qui représentent, l'une l'acide carbonique libre; l'autre, l'acide carbonique combiné. L'observation faite à ce point de vue sur les eaux des diverses sources de Vichy a conduit à un résultat très-digne d'intérêt, à savoir : que les eaux

(1) Le précipité n'est pas exclusivement formé de carbonate de baryte. Il peut contenir en mélange du borate, du silicate, du phosphate et surtout du sulfate de baryte. Il faut donc commencer par le soumettre à un traitement assez compliqué au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque, employés successivement, afin de savoir pour quelle part réelle le carbonate de baryte entre dans le mélange.

qui contiennent le plus d'acide carbonique libre, sont également celles qui renferment le plus de bicarbonate de soude en dissolution.

Cette relation particulière entre deux principes qui augmentent et diminuent dans le même sens, quoique leurs solubilités soient soumises à des lois contraires, est un fait très-important pour la constitution des eaux de Vichy. Que la proportion d'acide carbonique augmente dans les sources à mesure qu'elles sont plus froides, c'est là un résultat tout naturel et qui s'explique facilement. Mais que le bicarbonate de soude suive lui-même cette progression, et que sa quantité diminue quand la température s'élève, c'est là un fait qui a lieu de surprendre, car il est en opposition avec les lois bien connues de la solubilité de ce sel.

Il faut donc admettre que c'est l'acide carbonique lui-même qui fait varier la proportion du sel alcalin dans les sources, et on arrive alors à cette conséquence curieuse justifiée par l'observation : que les eaux du bassin de Vichy sont d'autant plus riches en matière minérale que leur température est plus basse.

Données d'une expérience pratiquée par le procédé du vide barométrique sur l'eau de Vichy des Célestins.

Soient :

v.....	Volume d'eau minérale soumis à l'essai....	10cc,25
V'....	Volume du gaz dégagé dans le vide, avant les corrections..........................	32cc,25
t.....	Température au moment de l'observation...	22°,75
H....	Pression à laquelle se trouve soumis le gaz dégagé (1)...........................	198mm,70
H'....	Pression à laquelle se trouve soumis le gaz resté en dissolution (2)....	201mm,19

(1) Dans l'évaluation de cette pression, il faut avoir égard : 1° à la colonne h de mercure qui forme la différence de niveau entre le baromètre parfait et le baromètre à gaz ; 2° à la hauteur de la petite colonne d'eau minérale qui se trouve au-dessus du mercure, et qui contribue, avec lui, à équilibrer la pression extérieure ; on l'évalue en mercure en la divisant par 13.59, et on l'exprime par h' ; 3° à la température t qui modifie ces hauteurs de mercure proportionnellement au binôme de dilatation $1 + Kt$. En représentant par H'' la hauteur du mercure dans le baromètre parfait, on a, pour la valeur corrigée de la pression dont il s'agit : $H = \frac{H'' - h - h'}{1 + Kt}$

(2) Cette pression est un peu plus forte que la précédente. On doit admettre, en effet, en thèse rigoureuse, que le gaz qui occupe les couches inférieures du liquide est un

ω..... Coefficient de solubilité de l'acide carbonique pour la température t 0,871

f..... Tension maximum que possède la vapeur de l'eau minérale pour la température t 20mm,55

V..... Volume d'acide carbonique *libre* contenu dans le volume v de l'eau soumise à l'essai.

On a, d'après les considérations précédemment exposées :

$$V = V' \frac{H - f}{760 (1 + \alpha t)} + v \omega \frac{H - f}{760} = 9^{cc},070.$$

Cette quantité correspond à 1gr,745 d'acide carbonique libre par litre d'eau essayée.

Soient maintenant, après l'introduction de l'acide sulfurique :

v..... Volume total du liquide.................. 14cc,25

V'.... Volume total du gaz dégagé, avant les corrections 57cc,50

t..... Température au moment de l'observation... 22°,75

H..... Pression corrigée à laquelle se trouve soumis le gaz dégagé..................... 331mm,84

H'.... Pression corrigée à laquelle se trouve soumis le gaz dissous 334mm,99

ω..... Coefficient de solubilité de l'acide carbonique à t 0,871

f..... Tension maximum de la vapeur du liquide à t. 20mm,55

V..... Volume du gaz tant libre que combiné, contenu dans les 10cc,25 d'eau essayée.

On a, par les raisons qui précèdent :

$$V = V' \frac{H - f}{760 (1 + \alpha t)} + v \omega \frac{H' - f}{760} = 26^{cc},875.$$

Cette quantité correspond à 5gr,154 d'acide carbonique total (*tant libre que combiné*), pour un litre d'eau essayée.

D'après cela, l'eau des Célestins, introduite dans le tube, renferme par litre :

Acide carbonique à l'état de liberté................	1gr,745
Acide carbonique à l'état de combinaison	3gr,409
Acide carbonique total :	5gr,154

peu plus comprimé que celui qui occupe les couches supérieures. En représentant par $\frac{h'}{2}$ la pression moyenne exercée par la colonne d'eau, on a, pour la pression du gaz dissous : $H' = \frac{H'' - h - \frac{h'}{2}}{1 + Kt}$

DIXIÈME MANIPULATION

Déterminer la densité de la vapeur d'éther par le procédé de Gay-Lussac et par celui de M. Dumas, en ayant soin d'introduire dans les calculs les corrections que comportent ces deux procédés.

Le pharmacien peut avoir intérêt, dans un grand nombre de cas, à déterminer la densité de vapeur d'un liquide ou d'un corps volatil, quel qu'il soit.

Trois avantages principaux se rattachent à cette détermination : Elle offre une donnée physique très-importante et souvent utile pour caractériser le corps volatil sur lequel on opère; 2° elle donne le moyen de calculer les proportions dans lesquelles se trouvent combinés les éléments gazeux qui le constituent ; 3° elle permet d'en fixer l'équivalent, c'est-à-dire la formule chimique, quand on ne peut le faire par la méthode ordinaire des combinaisons définies.

La détermination des densités de vapeur est encore utile dans les recherches de physique délicate, en ce qu'elle permet d'apprécier les changements de volume que les vapeurs subissent suivant les conditions particulières où elles se trouvent placées, et de connaître, par exemple, la manière exacte dont chacune d'elles se comporte, quand elle est soumise à l'influence variable de la température et de la pression. Les vapeurs n'étant considérées, en général, que comme des gaz très-voisins de leur point de liquéfaction, il importe de savoir si, tant qu'elles existent comme vapeurs, elles suivent exactement les lois que nous avons précédemment énoncées comme applicables aux gaz permanents. Les expériences jusqu'ici faites ont montré qu'il existe une différence à cet égard ; mais cette différence a toujours été si faible, que ce n'est qu'à l'aide des procédés les plus rigoureux qu'on a pu parvenir à la rendre manifeste.

Le pharmacien n'a pas, heureusement, à s'occuper de ces difficiles questions; et, comme il ne cherche, dans les densités de vapeurs, que l'un des trois avantages signalés plus haut, les procédés usuels peuvent parfaitement lui suffire, surtout s'il les pratique avec tout le soin qu'ils comportent.

En effet, si l'on admet comme exacte la loi de Gay-Lussac sur les combinaisons gazeuses, et sur la simplicité du rapport qui existe toujours entre les volumes des gaz combinés, on comprend que les petites erreurs qui pourraient survenir dans l'exactitude du résultat obtenu seraient facilement corrigées par cette circonstance; et qu'ainsi, l'incertitude ne pouvant exister que sur la question de savoir si c'est un, ou deux, ou trois volumes de gaz qui se combinent ensemble pour former la vapeur du liquide examiné, il faudrait que la densité de cette vapeur fût bien grossièrement prise pour qu'on ne fût pas à même de répondre à une pareille question.

De même, s'il s'agit de déterminer l'équivalent ou la formule chimique d'un liquide volatil qui n'est ni acide, ni alcalin, et qui ne forme d'ailleurs, aucun composé défini, le pharmacien peut encore se contenter des appareils et des procédés ordinaires, en leur donnant, il est vrai, toute la précision dont ils sont susceptibles. Quelques mots d'explication paraissent ici nécessaires pour bien comprendre le sens et la portée de cette indication.

Lorsqu'un corps volatil, comme l'acide acétique, peut contracter une combinaison bien définie avec un autre corps dont l'équivalent est lui-même bien défini, on n'est pas embarrassé pour fixer la valeur de son équivalent. Ainsi l'acétate de plomb neutre et parfaitement cristallisé, a pour formule, en ne tenant pas compte de l'eau de cristallisation qu'il renferme, $Pb\,O, C^4H^3O^3$; on peut donc considérer $C^4H^3O^3$ comme représentant l'équivalent de l'acide acétique anhydre. Mais il existe un grand nombre de corps qui ne se combinent ni avec les acides, ni avec les bases, et qui exigent d'autres procédés pour la fixation de leur équivalent. Les considérations sur lesquelles on a coutume de s'appuyer en pareil cas, sont : 1° la densité de vapeur, quand le corps est volatil ; 2° le dédoublement sous l'action de certains réactifs, quand il est assez fixe pour que sa densité de vapeur ne puisse être obtenue.

Prenons l'exemple de l'alcool. L'alcool est formé de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, dans les proportions suivantes :

Carbone	52 65
Hydrogène	12 90
Oxygène	34 45

En divisant chacun de ces nombres par le poids atomique du

corps auquel il se rapporte, on arrive à reconnaître que la formule la plus simple de l'alcool peut se représenter par $C^2 H^3 O$. Mais rien ne démontre que cette formule soit celle de l'équivalent ; et il est visible, d'ailleurs, que toute autre formule qui en sera un multiple exact représentera avec autant de fidélité les résultats de l'analyse en centièmes ; en sorte que la composition de l'alcool pourra se représenter par une série de formules, telles que celles-ci :

$$C^2 H^3 O$$
$$C^4 H^6 O^2$$
$$C^6 H^9 O^3, \text{ etc., etc.}$$

L'inaptitude de l'alcool à se combiner à un corps dont l'équivalent soit connu fait qu'on n'a, directement au moins, aucune raison chimique pour se prononcer entre ces diverses formules.

Mais l'alcool est volatil, et l'on peut déterminer expérimentalement la densité de sa vapeur. D'un autre côté, on peut calculer théoriquement la densité correspondant à chacune des formules de la série précédente. Il est donc possible, en comparant la densité expérimentale avec chacune des densités théoriques, de fixer le choix de la formule qu'il convient d'adopter.

On a observé que presque tous les équivalents bien connus des corps volatils correspondent à quatre volumes de vapeur. Or, si l'on multiplie par 4 la densité que l'expérience assigne à la vapeur d'alcool pour l'unité de volume, on voit que le chiffre qui en résulte s'accorde avec la densité théorique de la formule $C^4 H^6 O^2$.

En effet, la densité de la vapeur d'alcool, déterminée par expérience, est, pour un volume, 1,589, et par conséquent, pour quatre volumes, 6,356.

D'un autre côté, la densité théorique $C^4 H^6 O^2$ est donnée par le calcul suivant :

$C^4 =$	4 vol. ou	4×0.829	$= 3.316$
$H^6 =$	12 vol. ou	12×0.069	$= 0.829$
$O^2 =$	2 vol. ou	2×1.105	$= 2.211$
			6.356

Les deux chiffres concordant ensemble, on est autorisé, en l'absence de réactions chimiques, à considérer la formule $C^4 H^6 O^2$, comme étant celle de l'équivalent de l'alcool.

Définition de la densité de vapeur.— Par densité d'une vapeur on entend le rapport qui existe entre le poids d'un volume donné de cette vapeur et le poids d'un égal volume d'air (1) dans les mêmes conditions de température et de pression. Si l'on représente par p' le poids de la vapeur, par p le poids d'un égal volume d'air, la densité d de la vapeur est donnée par l'expression $d = \frac{p'}{p}$.

Pour avoir le poids p d'un volume d'air qui soit précisément égal au volume de la vapeur dans les mêmes conditions de température et de pression, il suffit de pratiquer le calcul suivant :

Supposons que la vapeur dont le poids est p' occupe un volume v à t et à H, la question se réduit à chercher quel est le poids p d'un volume v d'air à t et à H. Ce poids est évidemment $p = v$ $0^{gr}001293 \times \frac{1}{1 + at} \times \frac{H}{760}$. Au lieu de $d = \frac{p'}{p}$, on peut donc écrire : $d = \frac{p'}{v\ 0^{gr}001293 \times \frac{1}{1+at} \times \frac{H}{760}}$, ou, ce qui est la même chose : $d = \frac{p'(1 + at)\,760}{v\ 0^{gr}001293\ H}$.

Telle est la formule générale qui s'applique aux densités de vapeur : et l'on voit que, pour déterminer la densité d'une vapeur quelconque, il est nécessaire de connaître non-seulement son poids p', mais le volume v qu'elle occupe à la température t et à la pression H.

Deux méthodes se présentent pour effectuer cette détermination, l'une qui est due à Gay-Lussac, l'autre qui est due à M. Dumas.

§ 1.— Procédé de Gay Lussac.

Dans le procédé de Gay Lussac, on prend un poids connu p de liquide, d'éther par exemple, que l'on a préalablement enfermé dans une petite ampoule en verre mince ; on détermine ensuite le volume v que sa vapeur occupe à la température t et sous la pres-

(1) Tandis que la densité des solides et des liquides est rapportée à celle de l'eau prise comme unité, c'est à l'air pris comme terme de comparaison qu'on rapporte la densité des fluides élastiques (gaz ou vapeurs). Il eût mieux valu, sans doute, choisir un gaz simple, tel que l'oxygène et surtout l'hydrogène ; mais le choix de l'air étant consacré par l'usage, il importe au moins de bien établir qu'il s'agit de l'air sec et de composition normale. Un litre de cet air pris à 0° et à 760^{mm} pèse très-exactement $1^{g},293$.

sion H, quand il est complétement vaporisé. La comparaison de ce poids avec celui d'un égal volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression donne la densité cherchée.

Mode opératoire.— 1° Sur un fourneau E (fig. 56) convenablement disposé, placer une marmite en fonte B, contenant du mercure sec et pur ;

2° Remplir également de mercure sec et pur une large éprouvette A graduée en parties d'égale capacité, et la renverser dans le bain précédent, en ayant soin qu'elle demeure exactement remplie, et qu'il n'y ait aucune parcelle d'air, soit à la surface, soit contre les parois. Maintenir cette éprouvette dans une position verticale au moyen de la calotte C adaptée au support Ss.

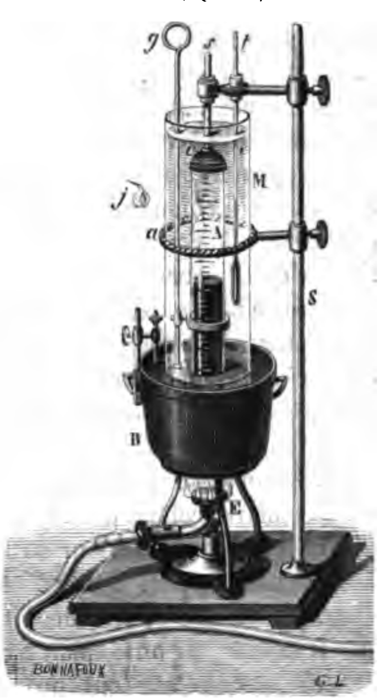


FIG. 56. — Appareil de Gay-Lussac pour densité de vapeur.

3° Peser une petite ampoule de verre *j* ; la remplir d'éther liquide, et la peser de nouveau, après l'avoir fermée à la lampe (1). La différence entre les deux pesées successives donnera le poids p' de l'éther contenu dans l'ampoule, et par suite celui de la vapeur qui lui correspond, quand il est complétement vaporisé.

(1) Le remplissage et la fermeture de cette ampoule sont deux opérations assez délicates. Après avoir coutourné le tube de l'ampoule et l'avoir effilé en *a* (fig. 57), on le remplit par absorption, comme nous verrons plus tard que cela se pratique pour le remplissage des thermomètres. On présente ensuite la partie effilée du tube à la flamme rétrécie d'une lampe à alcool, et on la chauffe avec beaucoup de précaution, jusqu'à ramollir le verre et fermer l'appareil en *a*. Les deux parties détachées l'une de l'autre sont portées dans la balance, et l'augmentation de poids qu'a subie l'ampoule fait connaître le poids de l'éther qui s'y trouve contenu.

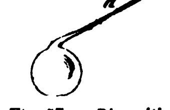


FIG. 57. — Disposition pour le remplissage et la fermeture de l'ampoule.

La dimension de l'ampoule doit être calculée de telle sorte que, le liquide qu'elle

4° Introduire l'ampoule pleine d'éther dans l'éprouvette à mercure, et entourer celle-ci d'un manchon cylindrique en verre M, que l'on remplit d'eau jusqu'à ce que le niveau de ce liquide dépasse la partie supérieure de l'éprouvette. Un thermomètre *t* donne à tout instant la température de l'eau du manchon, et on rend cette température aussi uniforme que possible au moyen d'un agitateur *g* à longue tige que l'on peut promener dans toute la masse liquide. Le manchon est, d'ailleurs, maintenu dans une position invariable au moyen de l'anneau *a*, mobile le long de la tige S.

5° L'appareil étant complétement disposé, chauffer la chaudière : La chaleur se communique rapidement au mercure de l'éprouvette et à l'ampoule qui ne tarde pas à se briser par la dilatation du liquide qu'elle renferme. A l'instant même, la vapeur se forme, et le mercure baisse dans la cloche. On continue à chauffer jusqu'à ce que l'éther soit complétement vaporisé (1). Lorsque ce résultat est atteint, on mêle les couches d'eau au moyen de l'agitateur, et l'on procède aux observations. On note aussi rapidement que possible la température *t*, la force élastique *f*, et le volume *v* de la vapeur. La force élastique *f* s'obtient en retranchant de la hauteur H du baromètre, celle *h* de la colonne soulevée dans l'éprouvette au-dessus du niveau extérieur de la cuve. Il va sans dire que ces colonnes mercurielles doivent être ramenées à 0° par le calcul. Quant au volume *v*, il se déduit du nombre de divisions occupées par la vapeur, car on connaît la capacité primitive de ces divisions, et la dilatation qu'elles ont éprouvée par suite de leur échauffement.

Données d'une expérience pratiquée sur l'éther par le procédé de Gay-Lussac.

Soient :

p'. . . .	Poids de l'éther liquide	0gr 545
v	Volume de la vapeur à *t* et à H — *h*.	243cc 3
t. . .	Température de l'eau du manchon.	67°

renferme étant complétement vaporisé, la vapeur qui en provient occupe, même à l'état de dilatation où elle se trouve, un volume inférieur à la capacité totale de l'éprouvette.

(1) On reconnaît que l'éther est complétement vaporisé à ce que, à la température finale *t*, la force élastique de sa vapeur est notablement inférieure à celle qui correspond à la tension maxima.

H.... Pression barométrique corrigée 757mm 22
h.... Différence de niveau, également corrigée .. 104 75
d.... Densité de la vapeur d'éther.

On a, d'après les considérations précédentes :

$$d = \frac{p' (1 + at) 760}{v\ 0{,}001293\ (H - h)} = 2.512.$$

L'éther sur lequel a porté cette opération contenait sans doute un peu d'alcool ou d'eau. Il suffit de 2 ou 3 pour 100 de vapeur d'eau mêlée à la vapeur d'éther pour abaisser sa densité au chiffre fourni par cette expérience.

Le procédé de Gay-Lussac s'applique surtout aux liquides que l'on n'a qu'en très-petite quantité, qui sont, d'ailleurs, très-volatils, et pour lesquels on peut craindre un défaut d'homogénéité qui les rende altérables à l'ébullition.

Le procédé de Gay-Lussac pour la détermination des densités de vapeur n'entre pas dans le cadre ordinaire des manipulations de l'école de pharmacie, à cause de la masse de mercure dont il exige le maniement, et à cause aussi des inconvénients suivants qui sont attachés à son emploi :

1° Il est difficile, pour ne pas dire impossible, de purger complétement d'air et de vapeur d'eau le mercure qui remplit la cloche;

2° La température ne peut être exactement connue. Au moment où l'on fait les observations, il faudrait que cette température fût uniforme et stationnaire partout, et comment admettre que le mercure, qui a le contact immédiat de la chaudière, et qui a une très-faible capacité comparée à celle de l'eau, n'ait pas une température de beaucoup plus élevée que celle de ce liquide ;

3° Comme on ne peut déterminer directement le coefficient de dilatation du verre qui constitue la cloche, les corrections relatives aux changements de capacité de cette cloche sont toujours incertaines ;

4° La détermination de la pression est elle-même très-difficile. Si elle se fait directement à l'aide du cathétomètre, on peut commettre une erreur grave en raison des effets prismatiques, et des déviations provenant de la forme cylindrique du manchon. Et si l'on enlève le cylindre d'eau, en laissant le manchon vide, il peut y avoir encore un effet prismatique résultant de ce que les deux faces du manchon ne seraient pas parfaitement parallèles. Il faut donc

noter exactement la division de la cloche à laquelle s'arrête le niveau du mercure, et viser ensuite cette division à l'aide du cathétomètre, après avoir enlevé le manchon et l'eau qu'il contient. Il est vrai que, par suite du refroidissement, cette division est maintenant plus bas dans la ligne verticale qu'elle n'était quand la cloche était chaude. Mais on peut faire une correction approximative en admettant le coefficient moyen de dilatation linéaire du verre. En tout cas, l'erreur provenant de ce fait ne serait rien en comparaison de celle qu'on pourrait commettre, si l'on mesurait directement la hauteur à travers le manchon.

§ 2.— Procédé de M. Dumas.

Le procédé de M. Dumas est celui que l'on emploie habituellement. Son principe est simple : Un ballon, successivement rempli d'air et de vapeur est pesé dans les deux cas avec une très-grande précision. Et, comme il importe que les deux fluides élastiques soient pesés sous le même volume, on fait, pour le poids de l'air, les corrections que nécessitent les différences dans la capacité du vase, dans la température et dans la pression.

Mode opératoire. — 1° Prendre un ballon à densité de vapeur A (fig. 58), ayant 300^{cc} environ de capacité ; briser sa pointe effilée dans une pièce dont l'air soit bien sec, et noter les indications fournies par le baromètre et le thermomètre. Porter dans la balance le ballon ainsi rempli d'air sec à t et à H, et déterminer son poids P avec la précision du milligramme, et avec l'exactitude de la double pesée ;

Fig. 58. — Ballon à densité de vapeur. (Procédé de M. Dumas.)

2° Remplir le ballon de vapeur d'éther comme il va être dit ; et, ce ballon ayant été fermé à la température t' et à la pression H', déterminer son poids P', en ayant égard à toutes les précautions observées dans la pesée précédente ;

3° Déterminer la capacité intérieure du ballon, c'est-à-dire le volume V qu'elle représente à la température t ;

On a ainsi toutes les données nécessaires pour établir la densité de la vapeur.

En effet :

Le poids P du ballon rempli d'air sec se compose nécessairement du poids de l'enveloppe et de celui de l air. Or, si l'on connaît le volume de cet air, sa température et sa pression, rien n'est plus facile que de calculer son poids π : Il est donné par la formule : $\pi = V\ 0^{gr}.001293 \times \frac{H}{760} \times \frac{1}{1 + at}$.

La connaissance du poids de l'air entraîne nécessairement celle du poids de l'enveloppe ; car si le poids de l'air est π, celui de l'enveloppe doit être $P - \pi$.

Le poids P' du ballon rempli de vapeur d'éther se compose de même du poids de l'enveloppe qui est maintenant connu, et du poids de la vapeur qui s'en déduit par différence. On a en effet pour le poids de cette vapeur $P' - (P - \pi)$ ou $P' - P + \pi$, et ce poids se rapporte à un volume $V\,[1 + K\,(t' - t)]$ à une température t' et à une pression H' (1).

Pour avoir le poids des deux fluides élastiques sous le même volume, on cherche quel serait le poids de l'air contenu dans le ballon à la température t' et à la pressiou H'. Ce poids serait évidemment :

$$V\,[1 + K\,(t' - t)]\ 0^{gr},001293 \times \frac{H'}{760} \times \frac{1}{1 + at'}\ (2).$$

Il n'y a donc plus, pour avoir la densité cherchée, qu'à diviser la valeur $P' - P + \pi$ par celle qui résulte de cette dernière formule. Car ces deux quantités représentent les poids comparés de la vapeur et de l'air sous la même unité de volume et dans les

(1) K représente ici le coefficient de dilatation qui appartient au verre dont le ballon est formé.

(2) Dans les deux pesées successives du ballon rempli d'air sec et de vapeur, on ne tient pas compte de la perte de poids que ce ballon éprouve par le fait de son immersion dans l'atmosphère. On suppose que la poussée est la même dans les deux cas, et c'est là une hypothèse qui n'est pas absolument exacte. Il y aurait donc avantage, si l'on voulait faire une détermination précise, à équilibrer le ballon dont il s'agit au moyen d'un autre ballon déplaçant le même volume d'air, et l'on pourrait même pousser la rigueur jusqu'à dessécher complétement l'air qui remplit le ballon dans la première pesée. Mais ce sont là des précautions minutieuses dont l'influence sur le résultat est assez restreinte, et qui n'ont guère d'utilité réelle que dans les recherches de physique délicate.

mêmes conditions de température et de pression. La formule finale devient ainsi :

$$d = \frac{(P' - P + \pi)\ 760\ (1 + at')}{V\ [1 + K\ (t' - t)\ ]\ 0{,}001293\ H'}$$

Moyen de remplir le ballon de vapeur d'éther.— On chauffe doucement le ballon en lui donnant au dessus d'une lampe à alcool la position représentée par la figure 59. La température du verre s'élève dans la partie comprise jusqu'en *ab*, et l'air dilaté s'échappe par l'ouverture effilée. On plonge alors cette ouverture dans un vase contenant de l'éther, en plaçant le ballon dans la position représentée par la figure 60. Par refroidissement, l'éther monte

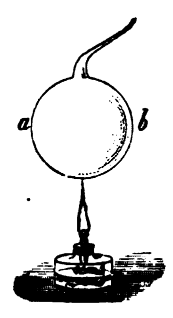


Fig. 59. — Chauffage du ballon pour dilater l'air qu'il renferme.

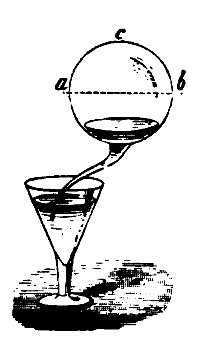


Fig. 60. — Contraction de l air et ascension du liquide.

jusque dans la panse du ballon ; et, comme les parois qu'il rencontre sont froides, il continue son ascension d'une façon progressive et régulière (1). Dès que la quantité qui s'est élevée représente un poids de 8 à 10 grammes, on retourne vivement le ballon, et le contact des parois chaudes n'a plus d'autre effet que celui de volatiliser une partie du liquide introduit.

Pour remplir le ballon de vapeur d'éther à l'exclusion de l'air et du liquide qui s'y trouvent actuellement contenus, on commence

(1) Il n'en serait pas de même si l'on donnait au ballon la position représentée par la figure 61. Les premières gouttes de liquide qui tomberaient en *a* se vaporiseraient instantanément ; et l'air intérieur éprouvant un accroisemement subit de force élastique, refoulerait dans le vase le liquide qui se serait déjà élevé dans le tube. En pareil cas l'introduction de l'éther liquide dans le ballon deviendrait à la fois plus difficile et plus longue.

par le fixer dans un support métallique (fig. 62). Ce support se compose de deux anneaux horizontaux, dont l'un, l'anneau inférieur est fixe, tandis que l'autre, l'anneau supérieur, est mobile et peut monter ou descendre parallèlement à lui-même au moyen de deux oreillons qui glissent dans les rainures de deux montants verticaux. On engage le ballon entre ces deux anneaux, en ayant soin que l'origine de sa tubulure se trouve dans la partie haute (1), et on le maintient dans une position invariable à l'aide de deux bouchons pressés par deux vis. Une tige verticale porte une traverse mobile dans un plan horizontal, à laquelle on fixe deux thermomètres servant d'agitateurs.

Le système étant ainsi disposé, on le porte dans un bain liquide (2)

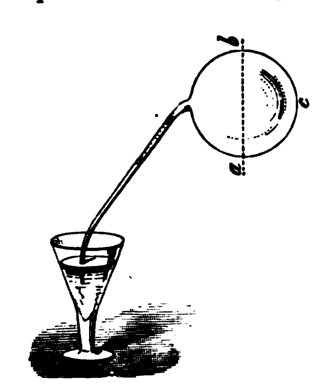


FIG. 61. — Disposition qu'il faut éviter de donner au ballon.



FIG. 62 et 63. — Appareil de M. Dumas pour densité de vapeur (*).

contenu dans une marmite de fonte que l'on a placée sur un fourneau (fig. 63). Il s'y maintient complétement immergé par son

(1) Cette disposition a pour effet de faciliter l'expulsion de l'air par la vapeur que produit l'éther en se vaporisant.

(2) Lorsqu'il s'agit d'éther, de sulfure de carbone, de chloroforme, ou, d'une manière générale, d'un liquide dont le point d'ébullition n'excède pas 70°, on peut employer l'eau comme bain liquide ; c'est ce que l'on fait dans les manipulations de l'école de pharmacie. Si le liquide sur lequel on opère devait exiger une température comprise entre 100° et 125°, il faudrait employer une solution saturée de chlorure de

(*) Fig. 62. Support du ballon avec thermomètres. — Fig. 63. Chaudière en fonte formant bain-marie pour le chauffage du ballon.

propre poids, et le niveau du liquide doit s'élever assez haut pour recouvrir la voûte supérieure du ballon. On chauffe graduellement l'eau du bain : la vapeur qui se forme dans l'intérieur du ballon chasse l'air par l'ouverture effilée, et s'échappe elle-même par cette ouverture sous forme d'un jet parfaitement visible. On continue à chauffer jusqu'à 70° environ, et, lorsque le jet de vapeur cesse d'être aperçu, ce qui indique qu'il ne reste plus d'éther liquide dans le ballon, on note la température t', la pression H', et l'on ferme l'orifice du tube à l'aide du chalumeau en ayant soin de maintenir l'appareil dans le bain. On enlève ensuite le ballon, on l'essuie parfaitement, et l'on prend très-exactement son poids P'. Ce poids doit être notablement supérieur à P.

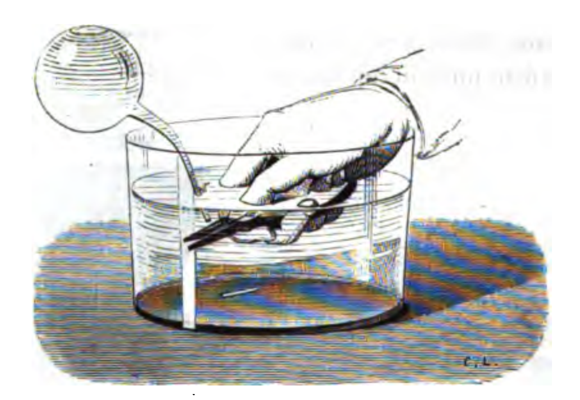


FIG. 64. — Ascension de l'eau dans le ballon rempli de vapeur, au moment où l'on brise sa pointe sous l'eau.

Moyen de déterminer la capacité intérieure du ballon à la température t. — Lorsqu'on a pris le poids P' du ballon rempli de vapeur d'éther, on plonge l'extrémité de son col dans un vase contenant une grande quantité d'eau bouillie et refroidie à la température t, et on la brise sous l'eau elle-même, en évitant toute rentrée d'air. La figure 64 représente cette disposition. L'eau monte dans le ballon, et bientôt elle en remplit exactement la

calcium. Si la température du bain devait s'élever jusqu'à 200° ou 250°, il faudrait alors employer une huile fixe, en donnant la préférence à l'huile de pied de bœuf qui donne moins de vapeurs et des vapeurs moins âcres que les huiles de graines. Enfin, si l'on devait opérer à des températures encore plus élevées, on se servirait de bains métalliques formés par des alliages de plomb, de bismuth et d'étain.

capacité, si toutefois l'opération précédente a été bien conduite. On verse alors cette eau dans une éprouvette graduée (fig. 65), et le nombre de centimètres cubes qu'elle y occupe donne le volume V correspondant à la capacité intérieure du ballon pour la température t (1).

La principale difficulté que présente la détermination de la densité de vapeur par le procédé de M. Dumas est celle de saisir le moment convenable pour la fermeture du ballon. La condition essentielle est que le liquide soit vaporisé, et qu'il n'y ait dans le ballon que de la vapeur, sans mélange d'air. Nous avons dit que, pour remplir cette condition, il fallait fermer le ballon, dès qu'on n'apercevait plus de jet de vapeur à sa pointe effilée. Mais cette précaution, qui est en effet très-bonne, ne peut avoir d'effet utile qu'autant que la chaleur du foyer aura été maintenue constante, ou qu'elle n'aura éprouvé aucun affaiblissement pendant la durée de l'opération. Car si, à un moment donné, la chaleur du foyer venait à se ralentir, l'ébullition du liquide cessant, on n'apercevrait plus de jet à l'orifice du tube, et l'on fermerait le ballon trop tôt : le liquide non vaporisé serait pesé comme vapeur, et la densité serait trouvée beaucoup trop forte.

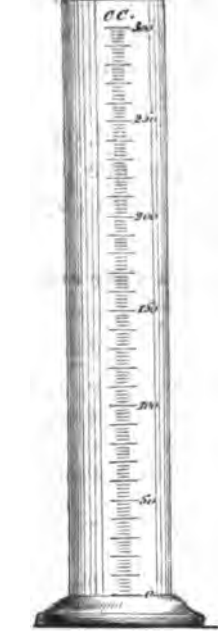


FIG. 65. — Éprouvette graduée pour mesurer la capacité du ballon d'après le volume de l'eau qui l'a rempli.

De même si, le liquide étant complétement vaporisé, la température venait à s'abaisser avant la fermeture du ballon, la vapeur d'éther, en se contractant, produirait un vide qui serait immédiatement rempli par de l'air. En pareil cas, il y aurait encore erreur dans la pesée, puisque celle-ci porterait sur un mélange d'air

(1) Ce n'est pas chose facile que de faire passer l'eau du ballon dans l'éprouvette. L'air extérieur ne pouvant diviser la colonne liquide à cause de la capillarité de l'orifice, il faut donner un trait de lime dans la partie la plus large du tube ; et si l'ouverture est encore trop étroite, se servir de la partie détachée comme d'un siphon.

etde vapeur, alors qu'elle ne doit porter que sur de la vapeur pure (1). On est averti, du reste, de ce dernier inconvénient au moment où l'on brise sous l'eau la pointe effilée du ballon. Celui-ci, au lieu de se remplir dune manière complète, ne se remplit que partiellement, et l'espace que l'eau refuse d'occuper mesure précisément le volume de l'air rentré. On peut donc en calculer le poids pour la température t' et pour la pression H', et l'on déduit ce poids de celui de la vapeur. Seulement, la pression de cette vapeur n'est plus H', comme nous l'avons supposé, mais $H'-f$, f étant la force élastique calculée de cette petite quantité d'air pour la température t.

En général, on ne fait pas ces corrections à l'école de pharmacie. Pour peu que le ballon contienne 3 ou 4 centimètres cubes d'air, on considère l'opération comme mauvaise et on la recommence.

Données d'une expérience pratiquée sur la vapeur d'éther par le procédé de M. Dumas.

Soient :

P....	Poids du ballon rempli d'air sec à t et à H..	54gr 600
t....	Température ambiante, au moment de la pesée	25°
H....	Pression barométrique corrigée, id	757mm 0
P'....	Poids du ballon rempli de vapeur d'éther à la température t' et la pression H'	55gr 059
t'....	Température de la vapeur d'éther, au moment de la fermeture du ballon.......	80° 0
H'....	Pression barométrique supportée par la vapeur d'éther, au moment de la fermeture du ballon (hauteur corrigée).........	756mm 4
V....	Capacité du ballon à la température t.....	330cc 0
π....	Poids de l'air que le ballon contient au moment de la première pesée..........	0gr 3892
d....	Densité de la vapeur d'éther.	

On a, d'après les considérations qui précèdent :

$$d = \frac{(P' - P + \pi)\ 760\ (1 + at')}{V\,[1 + K\,(t' - t)\,]\ 0.001293\ H'} = 2.580.$$

L'éther, qui a servi à cette opération, avait été soigneusement purifié. Aussi

(1) Si la quantité d'air rentré dans le ballon par cette cause était un peu considérable, on pourrait avoir un mélange détonant, et par suite une explosion au moment où l'on approcherait la lampe à alcool pour fermer l'extrémité du tube.

le chiffre qu'elle a fourni est il très-voisin du chiffre 2.586 que nous avons fait figurer sur notre tableau comme exprimant la densité de vapeur de l'éther pur.

Comparaison entre les deux procédés dc Gay-Lussac et de M. Dumas. — Le procédé de M. Dumas est d'un emploi plus général que celui de Gay-Lussac, et c'est même le seul qu'on puisse mettre en pratique, lorsque le liquide sur lequel on opère n'entre en ébullition qu'à une température de 150°. Il importe, toutefois, de se faire une idée nette sur les différences que présentent les deux procédés dont il s'agit au point de vue des résultats qu'ils fournissent.

Si le liquide qui se réduit en vapeur est homogène et inaltérable à l'ébullition, il n'y a d'autre différence dans le résultat obtenu que celle qui tient à la perfection des détails opératoires se rattachant à l'une ou à l'autre méthode. Ainsi l'eau, l'alcool, l'éther, supposés chimiquement purs, présenteront la même densité de vapeur par les deux procédés. Mais s'il s'agit d'un liquide complexe, d'eau, par exemple, contenant un peu d'alcool, ou d'alcool contenant un peu d'éther, la densité de vapeur obtenue dans les deux cas sera essentiellement différente. Dans la méthode de Gay-Lussac, le liquide est complétement vaporisé ; et, comme il n'y a aucune perte de vapeur, celle-ci représente les deux substances à l'état de mélange et dans la proportion même où elles se trouvaient dans le liquide : c'est donc réellement la densité de vapeur du mélange qu'on obtient. Dans la méthode de M. Dumas, au contraire, le mélange a été dénaturé par l'ébullition, et la densité finale que fournit l'expérience, s'applique, non plus au mélange primitif qui a été introduit dans le ballon, mais au mélange modifié contenant nécessairement une proportion plus considérable du liquide le moins volatil.

Il en résulte que si, dans le cas actuel, l'éther qui fait le sujet de l'expérience, contenait une proportion même très-légère d'alcool ou d'eau, la densité trouvée par le procédé de M. Dumas serait notablement plus faible que celle qui serait fournie par le procédé de Gay-Lussac. L'alcool et l'eau, moins volatils que l'éther, se concentreraient dans le résidu de la vaporisation ; et, comme leur vapeur est beaucoup moins dense que celle de l'éther, le résultat final serait d'autant plus éloigné du chiffre exact, que la

proportion de ces deux liquides serait elle-même plus considérable.

Variations offertes par la densité d'une même vapeur à diverses températures. — Lorsqu'on détermine la densité de vapeur d'un même liquide à diverses températures, on constate des différences quelquefois très-grandes tenant à ce que les vapeurs ont un coefficient de dilatation qui varie avec la température et qui diffère notablement de celui qui appartient aux gaz permanents en général et à l'air en particulier. M. Cahours est le premier qui ait appelé l'attention sur ce point, et qui ait donné une idée nette de l'étendue que comportent les variations dont il s'agit, suivant que la température t' est plus ou moins éloignée de celle qui répond au point d'ébullition du liquide.

Ainsi, en ce qui concerne l'acide acétique cristallisable dont le point d'ébullition est à 120°, M. Cahours a trouvé que la densité de sa vapeur était représentée par les chiffres suivants :

à 124°..........	3.20
140°.........	2.90
190°..........	2.38
240°..........	2.09
295°..........	2.08
327°..........	2.08

Il résulte de ces expériences et d'autres semblables, effectuées sur un très-grand nombre de liquides, qu'il n'est pas indifférent de prendre la densité d'une vapeur à telle ou telle température, et que ce n'est qu'à un terme assez éloigné du point de condensation que cette densité devient constante.

On comprend l'importance que cette observation présente au point de vue chimique. La relation que nous avons signalée entre les densités de vapeur et le poids atomique des liquides qui les fournissent, suppose que les propriétés physiques des vapeurs et des gaz sont identiques, et que des volumes égaux des diverses vapeurs correspondent réellement à des nombres égaux d'atomes. Mais si l'expérience montre que, dans certaines conditions de température, les vapeurs s'écartent notablement des lois de compressibilité et de dilatation qui régissent les gaz parfaits, le rapport qui existe entre le poids d'une vapeur et celui d'un égal volume

d'air ne peut plus être considéré comme une valeur fixe, indépendante des conditions dans lesquelles elle est obtenue.

On ne peut fixer d'une manière précise la limite de température à laquelle il convient d'opérer pour avoir une densité de vapeur suffisamment exacte : cette limite varie selon la nature des liquides. Mais on peut établir en règle que, lorsqu'il s'agit de liquides très-volatils, tels que l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, il faut que la température à laquelle on ferme le ballon excède de 30 à 40 degrés le point d'ébullition du liquide.

ONZIÈME MANIPULATION

Déterminer la densité de vapeur du sulfure de carbone en suivant le même procédé et appliquant les mêmes corrections que pour la vapeur d'éther.

La détermination des densités de vapeur étant une des manipulations les plus importantes, nous avons pensé qu'il y aurait intérêt, pour les élèves, à en répéter les détails opératoires sur trois liquides différents, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme.

La densité de vapeur du sulfure de carbone, qui fait l'objet de la manipulation actuelle, peut être déterminée avec tout autant de facilité que la densité de la vapeur d'éther. Mais, comme nous avons vu que le procédé suivi pouvait conduire à des erreurs graves, lorsque le liquide soumis à l'essai n'était pas d'une pureté absolue, il importe de résumer ici les caractères physiques à l'aide desquels on peut reconnaître que le sulfure de carbone sur lequel on opère remplit réellement cette condition.

Le sulfure de carbone que l'on trouve chez les fabricants de produits chimiques présente ordinairement une odeur désagréable qu'il doit à certains produits sulfurés qui se forment pendant sa préparation, et qui, sans être aussi volatils que lui, l'accompagnent cependant avec plus ou moins de persistance dans les procédés de rectification auxquels il est habituellement soumis. Parmi les moyens

qui ont été proposés pour débarrasser le sulfure de carbone de ces produits sulfurés, un des plus efficaces consiste à l'agiter avec du mercure pur et sec. On introduit dans un flacon 500 grammes de chacun des deux liquides, et l'on agite fréquemment le mélange : Les produits sulfurés attaquent le métal avec lequel ils forment des sulfures insolubles que l'on sépare par le filtre. On met le liquide filtré en contact avec une nouvelle quantité de mercure ; on agite de nouveau ; on filtre, et l'on continue cette série d'opérations jusqu'à ce que la surface brillante du métal ne soit plus noircie. Le sulfure de carbone ainsi purifié a perdu complétement son odeur fétide, et possède, d'ailleurs, les qualités physiques suivantes :

C'est un liquide incolore, ayant l'odeur et jusqu'à un certain point la mobilité de l'éther. Sa densité est 1.293 à 0° et 1.271 à + 15°, ce qui donne comme coefficient moyen de dilatation entre ces limites $\frac{d_o - d_1}{d_1 \times 15} = 0.0011$; sa chaleur spécifique est représentée par 0.238. Il réfracte et disperse la lumière avec une puissance considérable. Son indice de réfraction, rapporté à la raie D et à la température de + 10° est représenté par 1.633, c'est-à-dire par un chiffre plus élevé que celui qui se rapporte au crown-glass ou même au flint-glass. C'est à l'énergie de ces deux pouvoirs réfringent et dispersif qu'est due la nuance bleuâtre qu'il présente lorsqu'il est vu en masse dans un vase pouvant produire un effet prismatique.

Le point d'ébullition du sulfure de carbone a lieu à + 48° sous la pression normale ; de sorte que, même à la température ordinaire, sa vapeur a déjà une tension très-considérable. Et comme cette vapeur absorbe une grande quantité de chaleur au moment de sa formation, il en résulte qu'on a dans la vaporisation spontanée du sulfure de carbone une source de froid que l'on met à profit dans beaucoup de circonstances. Dans le vide de la machine pneumatique, l'évaporation est tellement rapide que la température peut s'abaisser de plus de 60 degrés.

Le sulfure de carbone peut supporter les froids les plus vifs sans se congeler. Aussi l'emploie-t-on quelquefois comme liqueur thermométrique pour mesurer les basses températures. Mais sa prompte altérabilité, sous l'influence de la chaleur et surtout de la lumière, fait qu'on lui préfère pour cet usage l'alcool absolu dont la résis-

tance à la congélation est la même, et qui n'offre pas les mêmes chances de décomposition (1).

Le sulfure de carbone est complétement insoluble dans l'eau. Lorsqu'on introduit dans un tube gradué des volumes connus de sulfure de carbone et d'eau, les deux liquides se superposent dans l'ordre de leur densité, et l'on a beau agiter le tube, ils reprennent toujours leur volume et leur position primitive, dès que l'agitation cesse. L'indifférence de l'eau à l'égard du sulfure de carbone est telle que, lorsqu'on introduit dans le vide du baromètre un mélange de ces deux liquides, chacun d'eux s'y comporte comme s'il était seul; de sorte qu'en pareil cas la tension de vapeur du mélange représente exactement la somme des tensions isolées. Il en résulte, comme conséquence, que l'ébullition se manifeste plus tôt dans le sulfure de carbone mêlé d'eau que dans le sulfure de carbone pur (2).

L'alcool dissout le sulfure de carbone en toutes proportions. On constate, au moment de la solution, deux phénomènes très-dignes de remarque, savoir : un accroissement de volume et un abaissement de température (3). Si, après avoir introduit dans un tube gradué un mélange à volumes égaux des deux liquides, on vient à y ajouter un demi-volume d'eau et à mêler le tout par une vive agitation, on reconnaît que le mélange primitif est complétement et parfaitement dissocié. L'eau s'est emparée de la totalité de l'alcool, et le sulfure de carbone se retrouve seul et tout entier au fond du tube avec la densité et les autres caractères qui lui appartiennent, quand il est pur.

(1) Tous ceux qui ont eu occasion de conserver du sulfure de carbone dans des vases de verre, même parfaitement clos, ont pu remarquer que ce liquide s'altère et se colore avec d'autant plus de rapidité que la lumière à laquelle il est exposé, est plus vive. M. Sidot, qui a étudié cette altération, a reconnu qu'elle est due à un dédoublement du bisulfure de carbone en soufre et en protosulfure, d'après l'équation simple $CS^2 = CS + S$. La séparation nette de ces deux produits a mis hors de doute l'existence du protosulfure de carbone CS, que M. Sidot a présenté à l'Académie des Sciences, et qu'il a décrit avec tous les caractères qui lui appartiennent. (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4ᵉ série, XXII, 201).

(2) En effet, dans un mélange de liquides, comme dans un liquide homogène, le phénomène de l'ébullition correspond toujours au terme où la force élastique de la vapeur produite fait équilibre au poids de l'atmosphère. Or, s'il y a deux liquides, et si les tensions de vapeur de ces deux liquides s'ajoutent pour faire face à la pression extérieure, l'ébullition doit nécessairement se manifester plus tôt que s'il n'y a qu'un seul liquide, par conséquent qu'une seule vapeur pour contrebalancer cette pression.

(3) Voyez : *Recherches sur les changements de température produits par le mélange des liquides de nature différente* ; par MM. Bussy et Buignet (*Annales de Physique et de Chimie*, 4ᵉ série, IV, pages 5 et suivantes).

L'éther, le chloroforme, sont, comme l'alcool, miscibles en toute proportion, avec le sulfure de carbone, et produisent aussi un abaissement de température au moment du mélange.

On voit, d'après cela, que les caractères tirés de la densité, du point d'ébullition, de la chaleur spécifique, du pouvoir réfringent, de l'action successive de l'alcool et de l'eau, sont assez nets et assez distincts, surtout quand on y joint l'appréciation des propriétés organoleptiques ordinaires, pour permettre de reconnaître la pureté du sulfure de carbone. Cependant, si l'on voulait compléter ces indications, il faudrait effectuer l'analyse élémentaire du liquide en le brûlant, dans un tube à combustion, au moyen du bioxyde de cuivre ou du peroxyde de plomb. Le carbone passerait tout entier à l'état d'acide carbonique qu'on pourrait recueillir dans un tube à boules contenant de la potasse caustique liquide; le soufre, changé en acide sulfureux, serait retenu par le peroxyde de plomb.

Le sulfure de carbone ayant pour formule $C^2 S^4$ et pour équivalent 76 (1), le résultat d'une analyse portant sur 76 centigrammes de liquide, supposé pur, doit fournir 12 centigrammes de carbone et 64 centigrammes de soufre.

Données d'une expérience pratiquée sur la vapeur du sulfure de carbone par le procédé de M. Dumas.

Soient :

P....	Poids du ballon rempli d'air sec à t et à H..	54^{gr} 385
t....	Température ambiante, au moment de la pesée	26°
H....	Pression barométrique corrigée, id......	$756^{mm}5$
P'....	Poids du ballon rempli de vapeur de sulfure de carbone à t' et à H'.............	$54^{gr}860$
t'....	Température que possède la vapeur de sulfure de carbone, quand on ferme le ballon.	86° 5
H'....	Pression supportée par la vapeur, au moment où l'on ferme le ballon (hauteur corrigée).	$756^{mm}6$

(1) Le sulfure de carbone est généralement représenté dans les traités de chimie comme ayant pour formule CS^2 et pour équivalent 38. Mais il existe entre le sulfure de carbone et l'acide carbonique des analogies pressantes, et les raisons qui ont porté à considérer l'acide carbonique comme un acide bibasique ayant pour formule $C^2 O^4 = 4$ volumes, s'appliquent avec tout autant de justesse au sulfure de carbone ou acide *sulfocarbonique*, dont la formule devient alors $C^2 S^4 = 4$ volumes.

V. . . . Capacité du ballon à t. . . . . 336^{cc} »
π. . . . Poids de l'air contenu dans le ballon, au moment de la première pesée 0 3948
d. . . . Densité de vapeur du sulfure de carbone.

On a, d'après la formule précédemment exposée :

$$d = \frac{(P' - P + \pi)\, 760\, (1 + at')}{V\, [1 + K\, (t' - t)\,]\, 0.001293\, H'} = 2.644.$$

Ce chiffre s'accorde avec celui que nous avons fait figurer au tableau, et qui est généralement admis comme exprimant la densité de la vapeur du sulfure de carbone pur.

La densité de vapeur du sulfure de carbone exige, dans sa mesure, des précautions tout aussi minutieuses et plus minutieuses même que celles qui se rapportent à la vapeur d'éther. Si l'on réfléchit que le sulfure de carbone est exclusivement formé d'éléments combustibles, soufre et carbone, qu'il se volatilise avec une facilité extrême, que sa vapeur, qui a une tension considérable, est à la fois très-dense et très-diffusible, on s'explique sans peine comment cette vapeur peut s'enflammer, même à une distance très-grande d'un corps en ignition. Il est inutile d'ajouter que la vapeur du sulfure de carbone, mêlée à l'air en proportion convenable, constitue, comme la vapeur d'éther, un mélange détonant, et qu'un opérateur qui approcherait la lampe à alcool d'un ballon à densité contenant un mélange de cette espèce, serait exposé aux graves dangers que nous avons signalés en parlant de la vapeur d'éther.

Nous avons dit, dans la précédente manipulation que, lorsqu'il s'agit de liquides volatils comme l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, il fallait que la densité de vapeur fût prise à 30° environ au-dessus de la température d'ébullition du liquide. Il faut donc, pour le sulfure de carbone qui bout à 48°, que l'eau du bain ait atteint 78° au moins, avant que l'on procède à la fermeture du ballon.

DOUZIÈME MANIPULATION

Déterminer la densité de vapeur du chloroforme, en suivant le même procédé, et en appliquant les mêmes corrections que pour la vapeur d'éther et pour la vapeur de sulfure de carbone.

Les détails opératoires de cette manipulation sont exactement les mêmes que ceux qui ont été donnés dans les deux manipulations précédentes. Nous devons seulement, ici comme pour le sulfure de carbone, donner les indications à l'aide desquelles on peut reconnaître que le liquide sur lequel on opère est pur.

Le chloroforme que l'on trouve dans le commerce peut contenir un grand nombre de substances étrangères. Tantôt ces substances proviennent d'une préparation défectueuse ou d'une purification incomplète ; tantôt elles résultent d'une décomposition spontanée que le chloroforme a subie sous l'influence de la lumière ; tantôt enfin elles constituent de véritables produits de falsification qu'on a ajoutés à ce liquide, en vue d'en augmenter le poids ou d'en abaisser le prix.

Les substances que le chloroforme peut retenir par suite d'une purification incomplète sont : l'alcool, l'éther chlorhydrique, l'éther chloroxycarbonique, divers composés du méthyle, l'aldéhyde, etc. Celles qui proviennent d'une altération spontanée sont : l'acide chlorhydrique, le chlore, l'acide hypochloreux, l'acide chloroxycarbonique, etc. Quant aux matières ajoutées frauduleusement, elles consistent surtout en éther acétique et éther sulfurique.

Pour débarrasser le chloroforme de toutes ces substances, on est obligé de le soumettre à une série de traitements assez compliqués.

1° On lave le chloroforme à l'eau pure ; on l'agite avec une solution de carbonate de soude ; on le met en contact avec du chlorure de calcium fondu et l'on distille ;

2° Comme le produit distillé retient encore de l'alcool et d'autres substances volatiles de nature organique, on le mêle avec un centième en poids d'acide sulfurique concentré à 1.84 ; on laisse digérer pendant quelques jours en agitant fréquemment le mélange.

La plupart des matières étrangères sont carbonisées ; le chloroforme reste intact ;

3° On décante le chloroforme qui occupe la couche surnageante, et l'on y mêle 3 centièmes de lessive des savonniers à 1.33. Le mélange, fréquemment agité pendant quatre à cinq jours, est ensuite introduit avec 1/20 de son poids d'huile d'œillette dans le bain-marie d'un alambic. On distille en ayant soin de ne recueillir que les 9/10 du chloroforme mis en expérience ;

4° On met le produit distillé en contact avec du chlorure de calcium fondu, et on le rectifie une dernière fois en le distillant à une douce chaleur dans une cornue de verre.

Propriétés du chloroforme pur. — Le chloroforme pur, C^2HCl^3 (1), est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur éthérée, très-agréable, et d'une saveur piquante qui est bientôt suivie d'un goût frais et sucré. Sa densité est 1.525 à 0° et 1.491 à 17°, ce qui donne pour coefficient moyen de dilatation entre ces limites $\frac{d_0 - d_1}{d_1 \times 17} = 0.0013$. Sa chaleur spécifique = 0.225 n'est pas même le quart de celle qui appartient à l'eau. Son indice de réfraction, rapporté à la raie D et à la température de + 15° est 1.445. Il entre en ébullition à 60°,8 et fournit une vapeur dont la densité, exprimée par le chiffre 4.200, correspond à 4 volumes pour l'équivalent.

Exposé à la lumière, le chloroforme parfaitement pur ne subit aucune altération. Mais s'il n'a pas été suffisamment purifié, il se décompose en exhalant une odeur vive et pénétrante, qui est à la fois acide et chlorée. L'analyse des vapeurs acides qu'il répand en pareil cas a montré à M. Personne qu'elles étaient constituées par de l'acide chloroxycarbonique $C^2O^2Cl^2$. C'est qu'en effet le chloroforme, incomplétement purifié, contient de l'éther chloroxycarbonique C^4H^5O, C^2O^3Cl, qui a pris naissance en même temps que lui, et qui l'a accompagné dans les divers traitements qu'on lui a fait subir. C'est ce composé qui, dissous dans le chloroforme, se détruit sous l'influence des radiations lumineuses en fixant

(1) On voit, d'après cette formule, que le chloroforme représente de l'acide formique C^2HO^3, dans lequel les trois équivalents d'oxygène sont remplacés par trois équivalents de chlore. Son nom lui vient de ce que, au contact d'une dissolution alcoolique de potasse, il se décompose en donnant du chlorure de potassium et du formiate de potasse. La formule suivante rend compte de cette réaction : $C^2HCl^3 + 4KO = 3KCl + KO\,C^2HO^3$.

d'abord les éléments de l'acide chlorhydrique, et se transformant ensuite en acide chloroxycarbonique et en alcool : $C^4 H^5 O, C^2 O^3 Cl + HCl = C^2 O^2 Cl^2 + C^4 H^6 O^2$.

Le chloroforme est insoluble dans l'eau (1); mais il se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. Les phénomènes thermométriques auxquels donne lieu sa solution dans l'alcool sont variables et très-dignes de remarque; car on peut obtenir de la chaleur ou du froid suivant que le chloroforme est dans une proportion inférieure ou supérieure à 77.5 0/0 du poids du mélange (2).

Le chloroforme pur est parfaitement neutre, c'est-à-dire qu'il n'exerce aucune action sur le tournesol, ni pour le rougir ni pour le décolorer. Bien qu'il contienne les 9/10 de son poids de chlore, on peut l'agiter avec une solution de nitrate d'argent, sans qu'il y produise aucun trouble ou aucun précipité (3). La présence du chlore ne peut être mise en évidence qu'en détruisant le système organique dans lequel il se trouve engagé comme partie intégrante et inséparable.

Si l'on mêle dans un tube d'essai volumes égaux de chloroforme pur et d'acide sulfurique concentré, on voit les deux liquides se séparer immédiatement après l'agitation, sans qu'aucun d'eux présente la moindre apparence de coloration (4).

Si l'on chauffe le chloroforme avec une dissolution de potasse, il ne brunit pas; de même qu'il ne réduit pas l'oxyde d'argent hydraté avec lequel on l'agite (5).

(1) Quand on agite le chloroforme avec l'eau distillée, les deux liquides se séparent dès que l'agitation cesse, et le mélange présente deux couches distinctes, toutes deux parfaitement limpides. Si le chloroforme contient de l'alcool, l'agitation avec l'eau donne un mélange d'apparence lactescente.

(2) Voyez : *Recherches sur les changements de température produits par le mélange des liquides de nature différente ;* par MM. Bussy et Buignet. (*Annales de Physique et de Chimie*, 4e série, IV, 15).

(3) C'est qu'en effet dans le chloroforme pur, la totalité du chlore est à l'état d'une combinaison intime qui dissimule ses propriétés chimiques ordinaires. Il n'en serait plus de même s'il contenait de l'acide chlorhydrique, du chlore ou des produits chlorés décolorants. Le réactif y déterminerait la formation immédiate d'un précipité de chlorure d'argent.

(4) Aucune réaction ne se manifeste entre l'acide sulfurique concentré et le chloroforme pur. Mais lorsque ce dernier contient des matières organiques étrangères, l'acide sulfurique se colore en brun au contact de ces matières, et la coloration est d'autant plus foncée que leur proportion est plus considérable.

(5) La réduction de l'oxyde d'argent serait le signe que le chloroforme essayé contiendrait de l'aldéhyde.

L'impureté qui se rencontre le plus habituellement dans le chloroforme est l'alcool qui peut provenir, soit du fait même de la préparation de ce liquide, soit de l'altération qu'il subit sous l'influence de la lumière. Nous avons dit plus haut que l'agitation avec l'eau suffirait pour en constater la présence. On peut ajouter que le changement de densité, la variabilité du point d'ébullition, l'inflammabilité du mélange, l'émulsionnement de l'huile d'amandes douces, sont autant de caractères qu'on peut invoquer avec succès pour confirmer l'indication fournie par l'action de l'eau. En résumé, la constatation de la pureté du chloroforme comprend surtout les quatre déterminations suivantes :

1° Densité et point d'ébullition ;
2° Action sur l'eau, sur le tournesol, sur la solution de nitrate d'argent ;
3° Action sur un volume égal d'acide sulfurique concentré ;
4° Action sur la solution de potasse caustique et sur l'oxyde d'argent hydraté.

Le chloroforme étant purifié ou reconnu pur, la densité de sa vapeur peut être prise tout aussi facilement que celle du sulfure de carbone ou de l'éther. On se sert des mêmes appareils, et le mode opératoire est pratiqué dans les mêmes conditions.

Données d'une expérience pratiquée sur la densité de vapeur du chloroforme par le procédé de M. Dumas.

Soient :

P....	Poids du ballon rempli d'air sec à t et à H...	54gr 765
t....	Température ambiante au moment de la pesée	26°
H....	Pression barométrique corrigée, id.......	757mm 1
P'....	Poids du ballon rempli de vapeur de chloroforme à t' et H'..................	55 807
t'....	Température de la vapeur du chloroforme, au moment de la fermeture du ballon....	92° 5
V....	Capacité du ballon à t...............	362cc 0
π....	Poids de l'air contenu dans le ballon au moment de la première pesée..........	0gr 4253
d....	Densité de vapeur du chloroforme.	

On a, d'après la formule précédemment exposée :

$$d = \frac{(P' - P + \pi)\,760\,(1 + at')}{V\,[1 + K\,(t' - t)\,]\,0.001293\,H'} = 4.203.$$

Le chiffre généralement admis comme exprimant la densité de vapeur du chloroforme est 4.200. Gerhard dit que les nombres trouvés par les différents observateurs varient entre 4.199 et 4.230. L'expérience a donc fourni un résultat aussi satisfaisant que possible.

La détermination de la densité de vapeur du chloroforme n'expose pas l'opérateur aux dangers que nous avons signalés dans les deux manipulations qui précèdent. Le chloroforme, en effet, ne brûle que très-difficilement. Il ne s'enflamme pas au contact d'une bougie ou d'un corps en ignition. Mais il brûle partiellement, lorsqu'après en avoir imprégné une mèche de coton, on introduit celle-ci dans la flamme d'une lampe à alcool. Cettte flamme prend alors une teinte verte, en même temps qu'elle répand des vapeurs d'acide chlorhydrique.

Le chloroforme entrant en ébullition à près de 61°, il faut, d'après ce que nous avons dit, que l'eau du bain soit amenée à 91° au moins, pour que la densité de sa vapeur soit exactement prise. On va ordinairement jusqu'à faire bouillir l'eau du bain; on maintient l'ébullition constante, et l'on ferme dès qu'on n'aperçoit plus de vapeur à la pointe effilée du ballon; comme la vapeur du chloroforme est quatre fois plus dense que l'air, elle forme, en sortant par cette pointe effilée, un jet parfaitement visible.

CHAPITRE DEUXIÈME

CHALEUR

SECTION PREMIÈRE

THERMOMÉTRIE — CONSTRUCTION DES THERMOMÈTRES

L'usage du thermomètre est si répandu dans le laboratoire du chimiste et du pharmacien, qu'il nous a paru nécessaire de faire figurer dans le cadre des travaux pratiques de physique tous les détails relatifs à la construction et à la graduation de ce précieux instrument.

Les thermomètres sont destinés, comme on le sait, à mesurer la température des corps (1). Ils sont formés, le plus souvent, par de simples tubes de verre dans lesquels se meut une colonne liquide qui indique, par les variations de son niveau, les températures variables du milieu dans lequel elle est placée. Pour fixer

(1) Il faut bien se garder de confondre les mots *température* et *quantité de chaleur*. Deux corps peuvent être à la même température et renfermer des quantités de chaleur fort différentes. Nous ne savons pas, il est vrai, quelle est la quantité absolue de chaleur que les corps renferment, lorsqu'ils sont placés dans telle ou telle condition; mais nous savons, au moins, que, lorsqu'on les prend sous le même poids et à la même température, ils exigent des quantités de chaleur fort inégales pour s'élever d'un même nombre de degrés. C'est là un fait très-digne de remarque, et qui sera développé dans ses applications pratiques, lorsque nous traiterons des manipulations relatives aux chaleurs spécifiques.

les idées sur ce point, il importe de définir la température et d'exposer le principe sur lequel est basé l'usage du thermomètre.

Définition de la température. — Supposons un certain nombre de corps placés dans une même enceinte, et différant à la fois par leur nature et par leur état calorifique. L'observation montre qu'il s'établit entre ces corps une communication particulière par suite de laquelle ils éprouvent des modifications inverses : les plus chauds se refroidissent, les plus froids se réchauffent, et il arrive un moment où l'état calorifique devient uniforme et égal pour tous. Les modifications inverses cessent alors de se produire ; les corps se constituent dans un état d'équilibre mutuel ; on dit qu'ils sont à la même température.

Si, au moment où cet équilibre existe, l'enceinte vient tout à coup à se réchauffer, les corps dont il s'agit vont se réchauffer eux-mêmes en prenant des quantités de chaleur variables selon leur nature, mais de manière à se constituer dans un nouvel état d'équilibre, caractérisé, comme le premier, par la cessation des modifications inverses : ils seront encore tous à la même température ; seulement cette seconde température sera plus élevée que la première.

Il faut donc entendre par température un certain état d'équilibre par rapport aux causes physiques qui produisent la chaleur ou le froid. Lorsqu'un corps est à l'un quelconque de ces états d'équilibre, on dit que sa température s'élève ou s'abaisse, suivant qu'il s'échauffe ou se refroidit.

Moyen d'apprécier la température. — Pour apprécier les divers états calorifiques par lesquels un corps peut ainsi passer, lorsque le milieu où il se trouve prend lui-même des températures variables, il semble qu'il suffise de le toucher avec la main, et de comparer les sensations plus ou moins vives qu'il y produit. Mais on voit tout de suite qu'un pareil procédé, qui n'a rien de fixe, ne peut constituer un guide sûr dans l'étude des phénomènes calorifiques. On sait, en effet, que le même corps peut paraître chaud ou froid selon la disposition particulière de l'organe qui le touche, et l'on sait aussi que deux corps ayant la même température peuvent être jugés inégalement chauds, si, leurs pouvoirs conducteurs étant différents, l'un enlève à l'organe plus de chaleur que l'autre dans

un temps donné. Il est donc nécessaire de recourir à des moyens d'appréciation plus exacts et plus sûrs.

De tous les effets que la chaleur produit sur les corps, celui que l'on préfère comme étant à la fois le plus général et le plus simple à observer est le changement de volume. A part quelques exceptions qui sont, d'ailleurs, plus apparentes que réelles, la chaleur dilate tous les corps, et les variations de température se trouvent marquées, pour chacun d'eux, par des variations correspondantes dans le volume qu'ils occupent.

En reprenant l'exemple précédent où des corps inégalement chauds se trouvent placés dans une même enceinte, il est facile de reconnaître qu'en même temps que les corps éprouvent les changements de température dont nous avons parlé, ils éprouvent des modifications inverses dans leurs volumes propres, les corps les plus chauds se contractant à mesure qu'ils se refroidissent, les corps les plus froids se dilatant à mesure qu'ils se réchauffent. On peut constater, en outre, qu'au terme où l'équilibre de température a lieu, il n'y a plus ni contraction, ni dilatation; de sorte qu'à partir de ce moment, chaque corps conserve invariablement son volume, si aucune cause extérieure ne vient changer l'état calorifique du milieu où il se trouve.

On peut donc dire, en modifiant l'énoncé précédent, que : deux corps sont à la même température, lorsqu'étant mis en contact l'un avec l'autre à l'abri de toute influence calorifique étrangère, ils n'éprouvent aucun changement dans leurs volumes respectifs. Ce nouvel énoncé va nous permettre de comprendre le principe sur lequel est basé l'usage du thermomètre.

Principe des indications thermométriques. — Soient deux corps A et B dont on veut connaître les températures t et t', et soit un troisième corps m de masse et de capacité calorifique assez petites pour qu'étant mis en contact successivement avec chacun d'eux, il ne modifie sensiblement la température ni de l'un, ni de l'autre.

Si l'on met d'abord m en contact avec le corps A, il va se mettre en équilibre de température avec lui, et prendre finalement un volume v que, par hypothèse, on pourra apprécier. Si on le place ensuite au contact du corps B, il va de même se mettre en équilibre de température avec lui, et prendre finalement un volume v'

qui pourra être connu comme le précédent. On pourra donc, au moyen de cette expérience, se former une idée sur la température comparée des deux corps A et B, car t sera supérieur, égal, ou inférieur à t', suivant que v sera supérieur, égal ou inférieur à v'.

Mais l'expérience pourra donner des indications plus précises. Si le corps m est disposé de telle sorte qu'on puisse connaître toujours et très-exactement le volume qu'il occupe dans les conditions très-diverses où il se trouve placé, on pourra prendre les volumes v, v', v'', v'''... comme expression des températures t, t', t'', t'''... et le corps m deviendra alors un véritable thermomètre.

On voit, d'après cela, qu'un corps, pour fonctionner comme thermomètre et donner des indications exactes, doit remplir deux conditions principales :

1° Il doit avoir assez peu de masse pour ne pas modifier d'une manière sensible la température que l'on veut connaître ;

2° Il doit être disposé de telle sorte que les plus petites variations qui surviennent dans son volume puissent être facilement appréciées.

Examinons maintenant comment ces conditions peuvent se trouver remplies, et voyons d'abord quelles sont les substances qui permettent de les réaliser avec le plus d'avantages.

Choix du corps thermométrique. — On pourrait prendre comme corps thermométriques toute espèce de corps, solides, liquides, gazeux. Mais lorsqu'il s'agit d'un thermomètre usuel, il y a un choix à faire. Les solides ont le double inconvénient d'être très-peu dilatables, et d'avoir un état moléculaire qui se modifie facilement sous l'action de la chaleur. L'expérience montre qu'ils ne reprennent pas toujours le même volume quand ils reviennent à la même température. Les gaz sont, au contraire, très-dilatables, et les changements qu'ils éprouvent dans leur état moléculaire peuvent être considérés comme nuls ou insignifiants. Mais leur volume dépend à la fois de la température et de la pression, en sorte que l'emploi du thermomètre à gaz se complique nécessairement de l'observation barométrique, et de tous les calculs qu'elle rend nécessaires.

De pareils inconvénients ne se rencontrent pas dans les liquides ; aussi est-ce à eux que l'on donne la préférence dans la construction

des thermomètres le plus fréquemment employés. Le mercure et l'alcool sont, parmi les liquides, ceux auxquels on s'adresse le plus habituellement : le premier, parce qu'il peut être obtenu pur avec une grande facilité, parce que sa dilatation est régulière, parce que son échelle de liquidité est très-étendue, parce que sa conductibilité est supérieure à celle des autres liquides ; le second, parce qu'il se maintient liquide, à quelque degré de froid qu'on l'expose, et qu'il permet ainsi de mesurer des températures très-basses que l'on ne pourrait apprécier avec le mercure qui se congèle à — 39°.

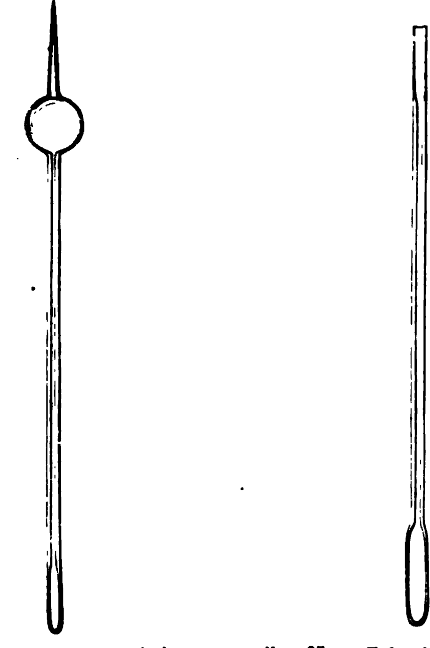


Fig. 66. — Tube thermométrique pour thermomètre à mercure.

Fig. 67 — Tube thermométrique pour thermomètre à alcool.

C'est en effet sur ces deux espèces de thermomètres que portent les manipulations de physique.

Deux tubes thermométriques sont mis à la disposition des élèves: l'un, destiné à la construction d'un thermomètre à mercure, a la forme représentée fig. 66. Les dimensions relatives du réservoir et de la tige sont calculées de telle sorte que le thermomètre puisse mesurer les températures comprises entre le point de fusion de la

glace et le point d'ébullition de l'eau (1); l'autre, destiné à la construction d'un thermomètre à alcool, a la forme représentée fig. 67. Le diamètre intérieur de la tige est plus large que dans le cas précédent, attendu que, pour une même quantité de chaleur reçue, l'alcool se dilate beaucoup plus que le mercure. Mais les dimensions du réservoir et de la tige sont également calculées pour que le thermomètre puisse franchir un intervalle de 100 degrés. Comme l'alcool entre en ébullition à + 78°, l'échelle de cet instrument embrasse ordinairement les degrés compris entre — 40° et + 60° (2).

La construction des thermomètres à mercure et à alcool comprend deux manipulations distinctes : l'une qui consiste à remplir les tubes, à les fermer, et à marquer les deux points fixes de la graduation; l'autre qui a pour objet d'effectuer la division, ou d'inscrire les degrés sur la tige elle-même, au moyen de la machine à diviser.

TREIZIÈME MANIPULATION

Construction d'un thermomètre à mercure et d'un thermomètre à alcool. Remplir et fermer les tubes thermométriques. Marquer les deux points fixes sur la tige.

§ I. — THERMOMÈTRE A MERCURE.

Lorsqu'on veut préparer un thermomètre à mercure, la première condition est d'avoir du mercure parfaitement pur. Celui que l'on trouve dans le commerce et qui a séjourné dans les cuves

(1) L'expérience a montré qu'entre ces deux limites, la dilatation apparente du mercure, c'est-à-dire, l'augmentation de volume qu'il subit dans le verre, est de $\frac{1}{65}$. Il faut donc que la capacité du réservoir soit à la capacité de la tige dans le rapport de 65 à 1.

(2) La dilatation apparente de l'alcool dans le verre est d'environ $\frac{1}{10}$ pour un intervalle de 100 degrés. Il faut donc, pour que le thermomètre à alcool ait une étendue correspondante à 100 degrés, que la capacité de son réservoir, comparée à celle de sa tige, soit dans le rapport de 10 à 1.

de nos laboratoires contient toujours de l'oxyde de mercure, et souvent aussi des métaux étrangers, tels que le zinc, le cuivre, le plomb. La présence de ces métaux modifie profondément ses propriétés physiques, et lui donne, entre autres caractères, celui d'adhérer au verre, d'y laisser une trace de son passage et de devenir, par cela même, impropre aux usages thermométriques.

Purification du mercure. — La distillation est un moyen de purification très-imparfait. Au terme où le mercure entre en ébullition, les métaux qui l'accompagnent émettent des vapeurs dont la tension est très-sensible, et qui, d'ailleurs, sont facilement entraînées par la vapeur mercurielle. Il faut donc recourir à un autre procédé, et celui que l'on considère aujourd'hui comme fournissant les meilleurs résultats est le traitement par l'acide nitrique.

Ce procédé consiste à introduire dans un flacon de verre le mercure que l'on veut purifier, et à y ajouter $\frac{1}{100}$ en poids d'acide nitrique à 1,42 préalablement étendu de deux fois son volume d'eau. Le vase est placé dans un bain marie à 50° ou 60°, et on l'y maintient pendant vingt-quatre heures, en agitant fréquemment le mélange. Au bout de ce temps, on enlève par décantation la solution surnageante qui emporte avec elle les métaux étrangers ; on lave à grande eau le mercure ainsi purifié, et on le sèche avec le plus grand soin (1).

Le mercure, exposé à l'air, en absorbe l'oxygène, surtout pendant les chaleurs de l'été, et forme de l'oxyde de mercure qui a les mêmes inconvénients, au point de vue qui nous occupe, que les métaux étrangers dont il vient d'être question. Lorsqu'on agite le mercure ainsi altéré, l'oxyde qu'il contient se dissémine dans la masse ; mais, par le repos, il remonte à la surface et y forme une pellicule grise. On a coutume, dans les laboratoires de physique, lorsque le mercure a été purifié et séché comme il vient d'être dit, de l'introduire dans un entonnoir de verre muni d'un robinet.

(1) Pour obtenir le mercure bien sec, on enlève d'abord l'eau surabondante au moyen du papier joseph que l'on promène dans la masse de mercure. On porte ensuite le métal dans une capsule de porcelaine que l'on chauffe à 115° ou 120°, et que l'on maintient quelque temps à cette température, afin d'être bien assuré que toute l'humidité a disparu. On recouvre ensuite le tout d'une cloche sous laquelle on a placé de la chaux vive.

Au moment d'en faire usage, on ouvre doucement le robinet, et l'on fait couler le liquide dans un verre à pied bien propre et bien sec. On a ainsi du mercure exempt d'oxyde, parfaitement miroitant, n'adhérant ni au verre ni à la porcelaine, et roulant sur l'une ou l'autre de ces deux substances sans y laisser la moindre trace.

Une seconde condition presque aussi importante que celle qui se rapporte à la pureté du mercure, est que le tube destiné à la préparation du thermomètre soit parfaitement sec et exempt de poussière. L'élève, toutefois, n'a pas à se préoccuper beaucoup de cette condition, parce que le constructeur a soin, lorsqu'il a soudé et ajusté les trois pièces qui composent l'enveloppe thermométrique, de fermer à la lampe la pointe effilée qui termine l'ampoule supérieure. De cette manière, aucune trace d'humidité, aucune poussière ne peut pénétrer ni dans le réservoir, ni dans le tube, et les parois intérieures de ces deux pièces se maintiennent parfaitement propres jusqu'au moment fixé pour l'opération (1).

Lorsqu'on a ainsi préparé le mercure et le tube destiné à le recevoir, voici la série d'opérations, plus minutieuses que compliquées, qu'il s'agit de mettre en pratique pour introduire le mercure, pour régler sa course, pour fermer le tube, et pour marquer les deux points fixes sur la tige.

Remplissage du tube. — Briser la pointe effilée de l'enveloppe thermométrique. Chauffer légèrement l'ampoule au moyen d'une lampe à alcool, de manière à dilater l'air qu'elle renferme, et plonger aussitôt l'extrémité ouverte dans du mercure sec et pur (fig. 68). Par le refroidissement, le mercure monte peu à peu, et arrive jusque dans l'ampoule qu'il remplit partiellement.

Chauffer tout à la fois le réservoir et l'ampoule, afin de chasser une nouvelle quantité d'air; puis retourner le tube et le laisser refroidir en le maintenant dans une position verticale. L'air se

(1) Les enveloppes thermométriques que fournit le constructeur doivent être en verre autant que possible exempt de plomb. On a remarqué, en effet, que lorsque le verre contient du plomb en quantité notable, il éprouve par la chaleur des changements d'état moléculaire qui modifient la capacité du réservoir, et qui font que, cette capacité ne se retrouvant plus la même pour la même température, le niveau du mercure dans le tube ne correspond plus à la même division dans la même circonstance. Enfin, le canal intérieur des tubes doit être parfaitement cylindrique ; mais c'est là un point sur lequel nous aurons à revenir dans la manipulation suivante qui a pour objet la division de la tige ou l'inscription des degrés thermométriques.

contracte de plus en plus, et une partie du mercure de l'ampoule passe dans le réservoir (fig. 69).

3° Chauffer de nouveau le réservoir jusqu'à faire bouillir le mercure qui y a pénétré : la vapeur du métal expulse complétement l'air du tube, ainsi que les dernières traces d'humidité que le mercure pouvait encore retenir. Si, dès lors, on cesse de chauffer, la

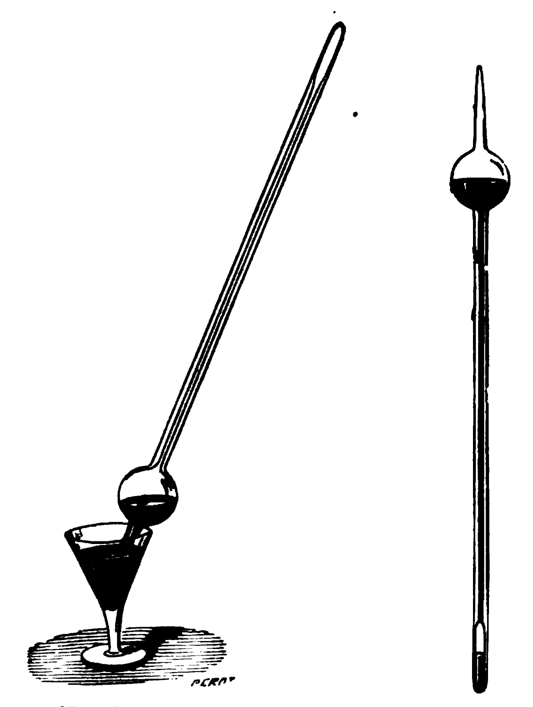


FIG. 68 et 69. — Remplissage du tube thermométrique à mercure.

vapeur mercurielle se condense, et l'appareil se trouve exactement rempli de mercure, au moins dans la partie qui correspond au réservoir et au tube. La fig. 70 représente cette disposition (1).

Fixation des limites entre lesquelles le mercure doit se mouvoir. — Il s'agit maintenant de régler la course de l'instrument, c'est-à-dire de marquer les limites entre lesquelles le niveau du

(1) S'il restait la moindre bulle d'air divisant la colonne liquide en un point quelconque de son étendue, il faudrait recommencer à faire bouillir le mercure, de manière à l'expulser complétement. C'est une condition de rigueur, sans laquelle le thermomètre ne serait point acceptable.

mercure doit se mouvoir. Les capacités relatives du réservoir et du tube ayant été calculées pour un intervalle de 120 degrés environ, on s'arrange pour que le niveau du mercure occupe la partie supérieure de la tige quand le thermomètre est exposé à une température de + 110° ; et il est évident, dès lors, si les mesures ont été prises bien exactement, que le niveau se trouvera au bas de la

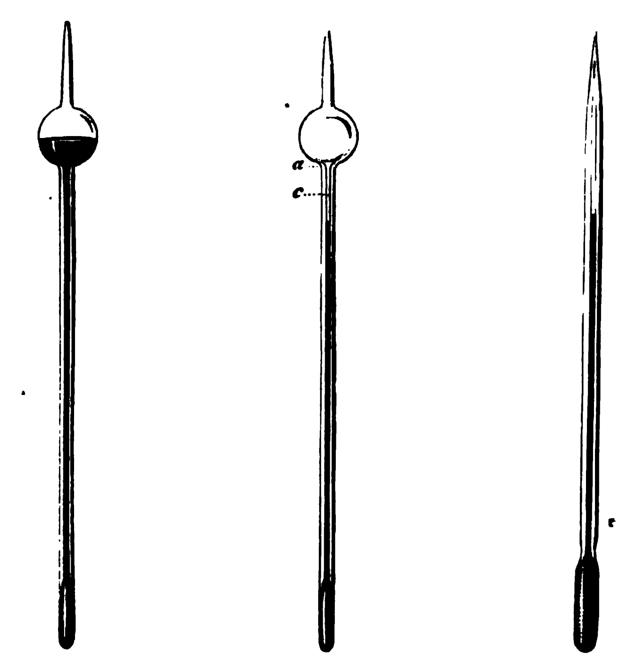


FIG. 70. — Tube thermométrique à mercure, complétement rempli.

FIG. 71. — Disposition que présente le tube thermométrique à mercure, au moment où l'on en détache l'ampoule.

FIG. 72. — Tube thermométrique dont on a détaché l'ampoule et effilé la pointe.

tige quand la température sera — 10° C'est là, en effet, la course ordinaire des thermomètres à mercure que l'on construit à l'école de pharmacie. Voici maintenant comment on procède pour obtenir ce résultat.

1° Avant que le thermomètre de la fig. 70 se soit complétement refroidi, faire couler par la pointe effilée dont on agrandit au besoin l'ouverture, le liquide contenu dans l'ampoule. Le niveau du mercure se trouve alors au point *a* dans le tube (fig. 71), et il

descend peu à peu, à mesure que le refroidissement se poursuit. Quand le refroidissement est complet, le niveau s'est abaissé à quelques centimètres au-dessous du sommet de la tige.

2° Chauffer à la lampe d'émailleur la partie du tube comprise entre *a* et *c*, en la tournant dans la flamme jusqu'à ce que le verre soit ramolli. Etirer alors le tube en pointe effilée, et détacher l'ampoule par un trait de lime. Le thermomètre prend alors la forme représentée fig. 72; mais sa pointe effilée est encore ouverte.

3° Plonger le thermomètre dans un bain d'eau salée en ébullition (1), en ayant soin que son extrémité ouverte fasse seule saillie au dehors du bain. Le mercure se dilate, gagne le sommet du tube, et sort en fines gouttelettes par la pointe effilée. Dès que l'écoulement cesse, ce qui indique que le mercure a pris tout le volume qu'il peut prendre pour la température à laquelle il se trouve, on ferme le tube en dirigeant le dard du chalumeau sur sa pointe ouverte. Le tube ainsi fermé se trouve privé d'air ; et quand le mercure se contracte, il laisse au-dessus de lui un vide semblable à celui de la chambre barométrique (2).

Points fixes de la graduation. — Pour rendre comparables les indications fournies par les divers thermomètres, on fait reposer la graduation de ceux-ci sur deux points fixes, c'est-à-dire sur deux points de repère qui sont en coïncidence nécessaire dans tous les thermomètres, parce qu'ils correspondent à des températures qui sont partout et toujours les mêmes. Ces deux points sont la *fusion de la glace* et *l'ébullition de l'eau.*

On a observé que la glace fond toujours à la même température,

(1) Une solution saturée de sel marin bout à + 109° 7 sous la pression normale de 0m 760.

(2) Il est important de ne pas laisser d'air au-dessus du mercure au moment où l'on ferme le tube ; car cet air pourrait, à un moment donné, ou diviser la colonne mercurielle, ou amener la rupture de l'instrument.

Certains physiciens, cependant, ont émis l'opinion qu'une petite quantité d'air, laissée au-dessus du mercure, valait mieux que le vide absolu. La pression extérieure agit, comme on sait, avec une puissance de 1 kilogramme par centimètre carré ; et, quand rien n'existe à l'intérieur du tube pour contrebalancer cette pression, le réservoir subit à la longue une déformation qui modifie sa capacité. Il est bien vrai qu'en laissant une petite quantité d'air on atténue beaucoup cet inconvénient ; mais il faut alors prendre de grandes précautions pour éviter la division de la colonne mercurielle. Il faut aussi, pour éviter la rupture du thermomètre, disposer au sommet du tube, un petit renflement destiné à contenir l'air, lorsque, par mégarde, on a dépassé la température qui amène le liquide au sommet de la tige.

d'un trait fin la partie du verre qui lui correspond. Ce second trait est le point 100° de la graduation, ou le point $100 \pm \frac{d}{27}$, si la pression s'écarte de d millimètres de la pression normale.

§ 2. — Thermomètre a alcool.

Dans la construction du thermomètre à alcool, comme dans celle du thermomètre à mercure, le premier soin qu'on doit avoir est de se procurer un liquide pur. On a coutume, pour rendre les indications plus apparentes, de colorer l'alcool au moyen de substances telles que l'orseille, l'orcanette, etc... Mais c'est là une addition qui ne doit se faire qu'avec beaucoup de ménagement, et qui doit même être exclue dans les thermomètres de précision, La matière colorante, ainsi introduite dans l'alcool, subit toujours au bout d'un temps plus ou moins long une décomposition particulière dont l'effet est de déposer un produit insoluble sur le verre, et de nuire au mouvement régulier de la liqueur.

L'alcool destiné à la construction des thermomètres doit être absolument anhydre, et marquer 100° centésimaux à + 15° (1).

cette pression exerce, parce que les écarts au-dessus et au-dessous de 760mm sont, en général, assez faibles pour ne pas modifier d'une manière sensible la température de la vapeur dans laquelle le thermomètre est plongé. Si, cependant, le manomètre dont il s'agit indiquait que l'ébullition de l'eau se fait sous une pression notablement différente de la pression normale, voici les données sur lesquelles on pourrait s'appuyer pour en tenir compte dans la détermination du point fixe.

On a observé que, dans le voisinage du point 100°, une différence de pression de 27 millimètres correspond à une différence de température de 1°, et l'on a reconnu, en outre, que, dans les limites des opérations ordinaires, les variations de température sont proportionnelles aux pressions. Si donc on représente par d le nombre de millimètres qui exprime la différence entre la pression actuelle H et la pression normale 760mm, et si x représente la température que possède la vapeur, lorsque l'eau qui la fournit est en pleine ébullition sous la pression H, on a $x = 100 \pm \frac{d}{27}$.

Supposons, d'après cela, que la pression soit de 751mm au moment de l'ébullition, le niveau du mercure, devenu stationnaire, correspondra, non pas au point 100°, mais au point $100° - \frac{9}{27}$ c'est-à-dire à 99° 66. Admettons, au contraire, que la pression soit de 769mm, la température de la vapeur correspondra, non pas à 100°, mais à $100 + \frac{9}{27} = 100°\ 33$.

(1) La purification au moyen de la chaux vive parfaitement desséchée laisse toujours 2 ou 3 centièmes d'eau qu'on ne peut enlever que par des procédés très-délicats. Le plus efficace et le plus avantageux consiste à introduire dans l'alcool un fragment de *sodium* qui soit en léger excès par rapport à l'eau qu'il contient. Cette eau est alors complé-

C'est à cette condition seulement qu'il se comporte comme un liquide homogène et que ses indications redeviennent exactement les mêmes pour les mêmes températures. Voici les opérations successives qui ont pour objet de remplir le tube, de régler la course du liquide, et de fermer le thermomètre.

1° Verser dans l'entonnoir cylindrique qui termine le tube une certaine quantité d'alcool incolore ou très-peu coloré, et chauffer légèrement le réservoir inférieur, afin de dilater l'air qu'il renferme. Une partie de cet air traverse le liquide et s'échappe au dehors. Si ensuite on laisse refroidir l'appareil en le tenant dans une position verticale, l'air dilaté se contracte, et une portion de l'alcool pénètre dans le réservoir (fig. 75).

2° Chauffer de nouveau le réservoir jusqu'à faire bouillir l'alcool qui y a pénétré. La vapeur qui se produit expulse la totalité de l'air ; et si, après avoir versé dans l'entonnoir une nouvelle quantité de liquide, on abandonne tout le système au refroidissement, l'alcool passe encore dans le réservoir qu'il remplit cette fois d'une manière complète (1), ainsi que le tube qui le surmonte. La fig. 76 représente l'état du thermomètre après cette opération.

3° Chauffer doucement jusqu'à 30° ou 35° le réservoir du thermomètre, et enlever, à l'aide d'une pipette, tout le liquide qui se trouve à ce moment dans l'entonnoir. Laisser refroidir : le niveau baisse dans le tube. On essuie avec du papier joseph la paroi intérieure que l'alcool, en se contractant, laisse ainsi à découvert ; puis on la chauffe à la lampe d'émailleur, et l'on étire le sommet du tube en pointe effilée, comme il a été dit pour le thermomètre à mercure. On détache enfin l'entonnoir au moyen d'un trait de

tement décomposée : il se forme de la soude caustique et une petite quantité d'alcoolate de soude. En plaçant le mélange dans un appareil distillatoire en verre et le soumettant à une très-douce chaleur, celle du bain-marie par exemple, on obtient, dans le récipient, de l'alcool absolument exempt d'eau, ayant exactement la formule $C^4H^6O^2$.

(1) Il est à remarquer, cependant, qu'il n'en est pas de l'alcool comme du mercure. L'alcool contient toujours de l'air en dissolution ; et quand il pénètre dans le réservoir chaud, cet air se dégage sous forme d'une petite bulle qui adhère fortement au verre, et qu'on ne peut séparer que très-difficilement par la chaleur. Le meilleur moyen de l'expulser consiste à fixer le thermomètre à l'extrémité d'une corde suffisamment résistante, et à lui imprimer un mouvement de rotation rapide en ayant soin que le réservoir du thermomètre soit la partie la plus éloignée du centre de rotation. Par l'effet de la force centrifuge, l'alcool, qui a plus de masse, est refoulé violemment vers le réservoir où il se comprime, et d'où il déplace la bulle d'air qui, appelée vers les parties les plus voisines du centre de rotation, gagne le sommet du tube, et s'échappe finalement par l'entonnoir.

lime, et l'on obtient le thermomètre sous la forme représentée par la figure 77 ; seulement la pointe effilée est encore ouverte.

4° Placer le thermomètre dans un bain d'eau à 60° environ, en ayant soin qu'il y plonge tout entier, et que la pointe effilée seule fasse saillie en dehors. L'alcool se dilate et sort par l'extrémité ouverte du tube.

On essuie de temps en temps la paroi externe, afin de mieux

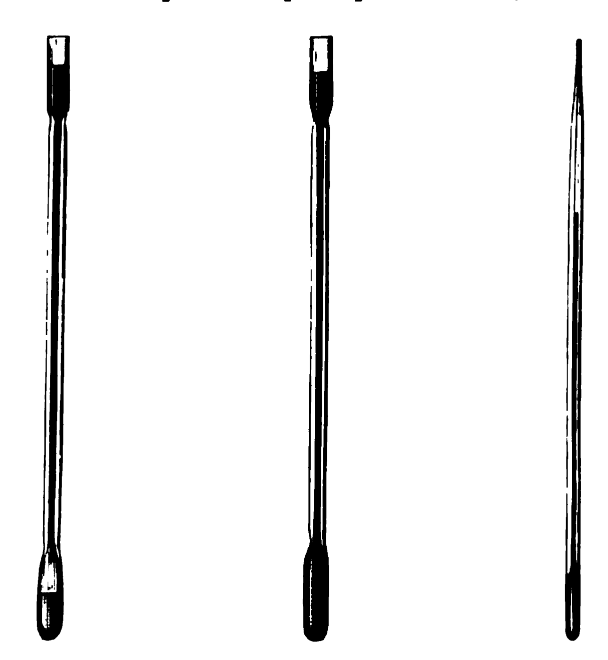


Fig. 75. — Remplissage du tube thermométrique à alcool.

Fig. 76. — Tube thermométrique à alcool, complétement rempli.

Fig. 77. — Tube thermométrique à alcool, dont on a détaché l'entonnoir et effilé la pointe.

saisir le moment où le liquide cesse de sortir, et dès que ce terme est atteint, on soulève légèrement la tige hors du bain, de manière à faire baisser le niveau de 1 ou de 2 centimètres, et l'on ferme complétement le tube à l'aide du chalumeau (1).

(1) En opérant ainsi, on laisse une petite quantité d'air dans le thermomètre. Mais il est à remarquer qu'ici l'air n'a pas seulement pour avantage de contrebalancer en partie la pression extérieure : il sert aussi, par sa force élastique, à retarder le point d'ébullition de l'alcool, et à permettre à l'instrument d'atteindre, sans danger de rupture, une température supérieure à + 78°.

Points fixes du thermomètre à alcool. — Le thermomètre à alcool étant réglé et fermé, il ne reste plus qu'à marquer les deux points fixes. Le premier correspond à la fusion de la glace et se prend de la même manière que lorsqu'il s'agit du thermomètre à mercure. On laisse le thermomètre pendant un quart d'heure dans la glace fondante; et, quand le niveau de l'alcool est devenu stationnaire, on marque d'un trait fin la partie de la tige à laquelle



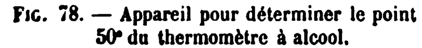


Fig. 78. — Appareil pour déterminer le point 50° du thermomètre à alcool.

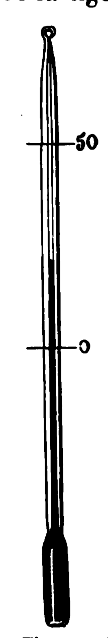


Fig. 79. — Thermomètre à alcool, rempli et fermé avec ses deux points fixes.

il correspond. C'est le point 0° de l'instrument, et il doit s'accorder avec le point 0° du thermomètre à mercure.

Le second point, qui ne peut être le point 100°, puisque l'alcool bout à 78°, correspond au degré 50° : on l'obtient par comparaison avec un thermomètre étalon à mercure.

Un vase cylindrique V (fig. 78) contenant deux ou trois litres d'eau, est chauffé à + 50° et entretenu à cette température au moyen d'un bec de gaz bien réglé (1). La température du bain est

(1) Il est toujours possible de régler la température d'un bain au degré que l'on veut, en élevant ou abaissant la flamme d'un bec de Bunsen. La fixité de la température pro-

donnée très-exactement au moyen de l'étalon *t*, à côté duquel on place le thermomètre à alcool *t'* qu'il s'agit de graduer. Lorsque le niveau de l'alcool est devenu parfaitement stationnaire, l'étalon indiquant très-exactement 50°, on marque d'un trait fin la partie de la tige qui correspond à ce niveau. Ce second trait correspond au point 50° du thermomètre à alcool, et il doit s'accorder également avec le degré 50° du thermomètre à mercure. Le tube thermométrique présente alors l'apparence représentée par la fig. 79.

Le thermomètre à alcool étant, comme le thermomètre à mercure, rempli, réglé, fermé, et pourvu de ses deux points de repère, il ne reste plus qu'à effectuer la graduation ou la division sur tige. C'est ce qui doit faire l'objet d'une manipulation spéciale.

QUATORZIÈME MANIPULATION

Inscrire les degrés sur les thermomètres construits dans la treizième manipulation. Marquer, de dix en dix, les nombres qui correspondent aux divisions tracées.

La division en cent parties égales de l'intervalle compris entre les deux points fixes du thermomètre à mercure suppose que sa tige est exactement calibrée, c'est-à-dire qu'elle a le même diamètre intérieur dans toute son étendue. C'est, en effet, ce qui a lieu, au moins approximativement, pour les tubes thermométriques employés dans ces manipulations.

Le fabricant qui est chargé de les fournir les soumet à une épreuve préliminaire consistant à promener dans toute l'étendue une petite colonne de mercure qui doit avoir la même longueur dans toutes les régions du tube, si toutefois la section de celui-ci est partout la même. Les tubes qui présentent des différences sensibles sont considérés comme n'étant pas suffisamment cylindriques : ils sont rejetés.

vient, en pareil cas, de ce que l'eau reçoit de la source une quantité de chaleur précisément égale à celle qu'elle perd par rayonnement.

Le problème se trouve ainsi singulièrement facilité ; car il se réduit à partager en cent parties équidistantes l'intervalle qui sépare les deux points fixes, et à reporter ensuite des divisions semblables et semblablement espacées sur toute la partie de la tige qui se trouve en deçà du point 0° et au delà du point 100°. Cette division peut se faire très-facilement à l'aide de la machine à diviser.

Machine à diviser. — L'appareil qui est mis entre les mains des élèves pour effectuer l'inscription des degrés sur la tige des thermomètres est la machine à diviser de M. Duboscq (fig. 80). Elle comprend les pièces suivantes :

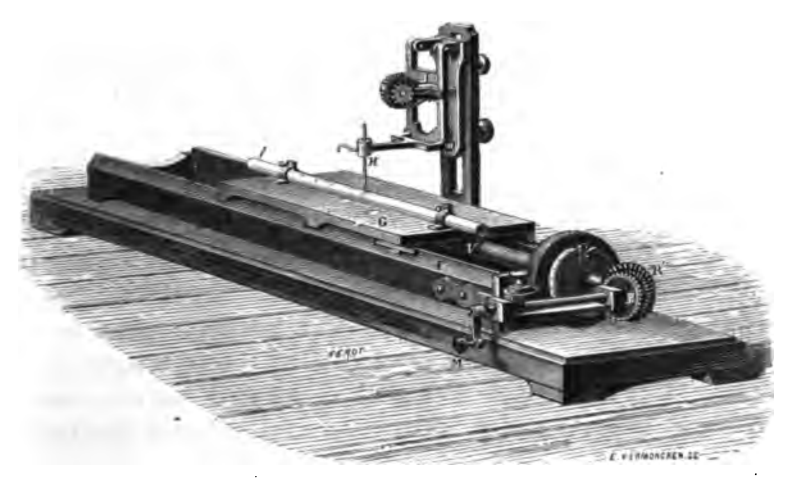


Fig. 80. — Machine à diviser de M. Duboscq.

1° *Une vis micrométrique*, V, qui est l'organe essentiel. Elle a été taillée sur le contour d'un cylindre d'acier de 7 à 8 décimètres, et son pas est tellement réglé, que la distance entre deux filets consécutifs est partout la même et partout égale à un millimètre. Il est à remarquer, toutefois, que cette vis n'a pas de mouvement progressif. Comme elle est encastrée à ses deux extrémités entre deux colliers fixes qui l'embrassent à frottement doux, elle peut, quand elle est mise en mouvement par la manivelle M et les deux roues d'angle RR', tourner sur elle-même autour de son axe, sans jamais avancer ni reculer.

2° Un *écrou* qui embrasse la vis micrométrique, mais qui ne peut tourner avec elle. Il résulte de cette disposition que le mouvement de rotation de la vis se trouve changé en un mouvement progressif de l'écrou, et que celui-ci avance ou recule, suivant que la vis tourne dans un sens ou dans l'autre.

3° Une plaque métallique ou *chariot* G, qui est invariablement liée à l'écrou, qui participe à son mouvement, et qui peut glisser sur un banc de fonte F, constituant une sorte de chemin de fer, dont les rails sont bien rabotés. C'est sur ce chariot que l'on place le tube *t*, quel qu'il soit, qu'il s'agit de graduer.

Outre ces trois pièces qui sont assez simples dans leur mécanisme et dans leur jeu, la machine à diviser comprend deux dispositions un peu plus compliquées sur lesquelles nous devons insister d'une manière spéciale. L'une est relative au *burin* et au système qui le fait mouvoir; l'autre a pour objet la simplification de la vis micrométrique.

Disposition du burin. — Le burin est cette partie de la machine qui est destinée à tracer les divisions sur le tube du thermomètre. Il consiste tantôt en un tracelet d'acier que l'on promène sur la tige préalablement revêtue d'un vernis à la gomme laque; tantôt en une pointe de diamant que l'on appuie très-légèrement sur le verre lui-même. Ce burin est représenté en H dans la figure précédente; mais il fait partie d'un système complexe que nous avons cru devoir figurer à part pour en rendre l'intelligence plus facile et plus sûre.

On a coutume, lorsqu'on gradue un thermomètre, de ne pas donner la même longueur à tous les traits qui représentent la graduation. Les traits qui correspondent aux chiffres 0°,10°,20°,100°, sont ceux auxquels on donne la plus grande longueur; les traits qui correspondent aux chiffres 5°, 15°, 25°, ont une longueur un peu moindre; enfin, tous les degrés intermédiaires sont marqués par des traits plus petits. Cette disposition, qui est représentée dans la figure 81, a pour objet de rendre la division moins confuse, et la lecture plus facile. On pourrait, sans doute, aligner tous ces traits, sans autre secours que celui de la main; mais il faudrait une grande habileté, en même temps qu'une attention soutenue. Le système dont il s'agit a pour objet de donner à tous les traits de la

graduation la longueur qu'ils doivent avoir, sans que la volonté de l'opérateur ait à intervenir.

Au-dessus du burin H (fig. 82) se trouve un système de roues qui peut tourner autour d'un axe fixe. Ce système est formé par la juxtaposition de deux disques circulaires : l'un *a*, qui est denté à sa circonférence en forme de roue à rochet ; l'autre *b* qui est entaillé d'échancrures de deux profondeurs différentes séparées par des espaces pleins. A chaque échancrure correspond une dent de la

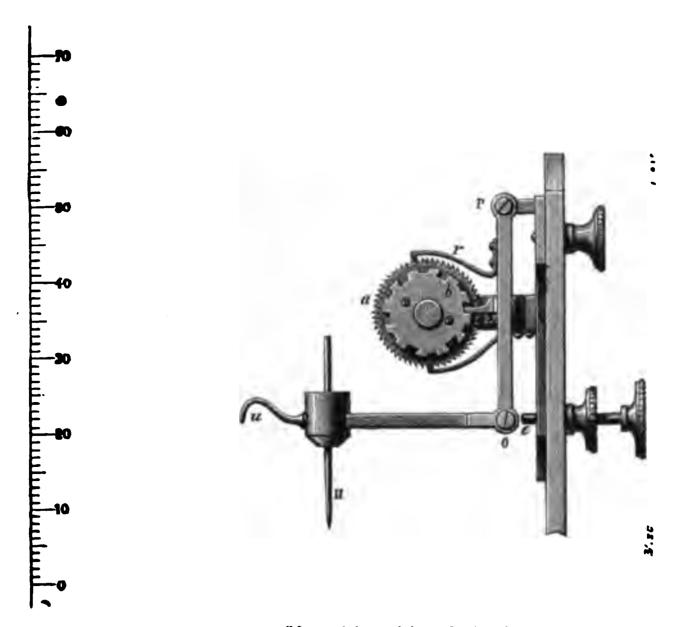


Fig. 81. — Échelle pour montrer la longueur relative des traits de graduation dans les thermomètres.

Fig. 82. — Disposition du burin de la machine à diviser.

roue à rochet ; tandis que chaque partie pleine correspond à quatre dents. Une pièce saillante X, fixée au montant vertical du système articulé PO, HO, peut, à mesure que la roue tourne, rencontrer, soit une partie creuse, soit une partie pleine ; de sorte que, quand le burin H est alternativement tiré et poussé au moyen du crochet *u*, son mouvement se trouve limité entre le point *e* qui est fixe, et le point X qui varie suivant que la partie saillante rencontre une partie pleine ou une partie creuse.

Pendant que ce mouvement se fait, un ressort *r* tenant égale-

ment au montant vertical du système articulé, engrène dans la roue à rochet, la fait tourner d'une dent, déplace les échancrures de la roue voisine *b*, et établit ainsi la relation nécessaire entre les dents de la roue et les parties pleines ou creuses que doit rencontrer la pièce X. L'opérateur n'a donc autre chose à faire qu'à tirer ou pousser le crochet *u*, sans s'inquiéter de la longueur à donner au trait, puisque cette longueur est limitée, pour chaque division, par la course du burin, et que c'est l'appareil lui-même qui règle cette course d'une manière automatique et précise. Les divisions qui représentent des multiples de 5 ou de 10 se reconnaissent ainsi à des longueurs spéciales.

Simplification du mouvement de la vis micrométrique. — Nous avons dit que le pas de la vis micrométrique était réglé très-exactement à un millimètre; nous devons ajouter que la tête de cette vis est divisée en 400 degrés parfaitement équidistants, ce qui permet de faire avancer le chariot de quantités aussi petites que l'on veut, et d'évaluer d'ailleurs ces quantités en 400èmes de millimètre.

Il est donc facile, lorsqu'on a mesuré très-exactement l'intervalle qui sépare le point 0° du point 100° sur le tube thermométrique, de tourner la vis, et par conséquent, de faire marcher le chariot de la quantité qui représente la centième partie de cet intervalle. En supposant qu'on ait marqué par deux arrêts les limites entre lesquelles doit s'effectuer le mouvement de la vis, on pourra ainsi inscrire très-facilement le premier trait de la graduation. Mais, pour le second trait qui exige que la vis tourne du même angle, on se trouverait fort embarrassé pour l'obtenir, si un mécanisme spécial ne permettait de ramener le 0° de la tête de vis en correspondance avec le premier arrêt, sans que la vis elle-même se soit déplacée, c'est-à-dire sans que le burin ait cessé d'être en coïncidence exacte avec le premier trait. C'est ce mécanisme que représente la figure 83.

La vis micrométrique V s'appuie sur le collet NN dans lequel elle tourne sans se déplacer; elle se prolonge ensuite par une roue à rochet R et se termine en un cylindre allongé et rodé. Autour de ce cylindre qui est plein, se trouve un cylindre creux ou manchon A, ayant le même axe que lui, et pouvant tourner autour de cet

axe, sans entraîner la vis dans son mouvement. Or, c'est ce manchon, et non pas la vis elle-même qui est mis en communication avec la manivelle par l'intermédiaire des roues d'angle BB'. Il en résulte que, quand le manchon et la vis sont rendus solidaires, le mouvement donné par la manivelle se communique aux deux pièces à la fois ; mais si la vis devient indépendante du manchon, ce dernier seul est entraîné autour de l'axe, sans que la vis éprouve le moindre déplacement.

La pièce qui permet ou interrompt cette solidarité est un ressort représenté en UF. Il est fixé à l'une de ses extrémités sur le contour du grand disque E qui est mobile avec le manchon, et il s'ap-

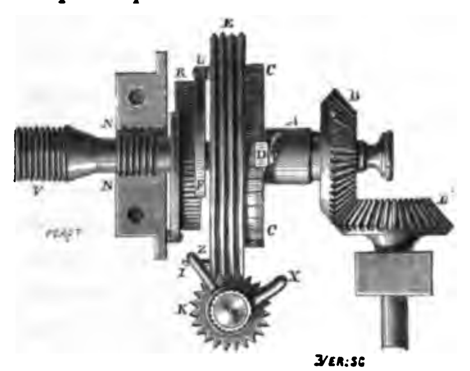


FIG. 83. — Vis micrométrique de la machine à diviser avec le système qui la met en mouvement.

puie par l'autre extrémité sur les dents de la roue à rochet qui fait partie du système de la vis. Lorsque la manivelle fait tourner le grand disque, et par suite le ressort de F vers U, ce ressort glisse sur les dents de la roue à rochet, et la vis demeure immobile. Mais si le mouvement se fait de U vers F, le ressort s'engage dans les dents de la roue, la pousse devant lui, et imprime à la vis une rotation égale à celle qu'il a reçue du grand disque. Par conséquent la vis se meut ou demeure immobile, suivant que le mouvement se fait de U vers F, ou de F vers U.

Parallèlement au grand disque, et faisant corps avec lui, se trouve un disque plus petit CC qui représente la tête graduée de la vis micrométrique, quoique, en réalité, il ne fasse partie de cette vis que lorsque la solidarité est établie entre la roue à rochet et le grand disque.

Le pignon denté K a pour objet de régler le nombre de tours et la fraction de tour que doit faire la vis avant que son mouvement soit arrêté. A cet effet, le pignon dont il s'agit s'engrène avec les rainures du grand disque E dont le contour est soigneusement fileté. Quand le disque fait un tour, le pignon marche d'une dent dans un sens ou dans l'autre. Or il y a sur le disque un buttoir fixe I et sur le pignon un arrêt également fixe Z. Quand ces deux pièces se rencontrent, le mouvement s'arrête, et l'on a, dans ce contact, un point de départ invariable pour le mouvement de la vis. On fait alors mouvoir le disque E de U vers F : le ressort UF engrène; la vis marche, le pignon denté se déplace angulairement de X vers Z, et il arrive un moment où le second arrêt X du pignon rencontre le second buttoir D du cercle. Alors le mouvement s'arrête une deuxième fois, et la vis a marché d'une quantité marquée par les positions respectives des deux systèmes d'arrêt ; on marque un second trait. On tourne alors la manivelle en sens contraire, ce qui rompt la solidarité : la vis demeure immobile ; mais le grand disque se meut et ramène les arrêts I et Z au point où ils étaient originairement. On peut donc recommencer un nouveau mouvement de U vers F qui s'arrêtera comme le premier, quand le buttoir D aura rencontré l'arrêt X, et l'on pourra continuer cette manœuvre indéfiniment sans avoir à se préoccuper de mesurer la rotation.

Il est bon de faire remarquer que les arrêts I et Z sont fixes ; tandis que les arrêts X et D sont mobiles. C'est en plaçant convenablement ceux-ci par rapport à la graduation de la tête de vis que l'on règle l'angle de rotation de la vis, et par suite les 400èmes de millimètre dont s'avance le chariot dans l'intervalle de deux arrêts.

Avantages de la machine à diviser. — La machine à diviser étant ainsi décrite, on comprend les avantages pratiques qu'elle peut présenter :

Soit N le nombre de divisions que comporte la tête de vis, et soit h le pas de la vis qui, dans le cas actuel, est égal à 1mm. Quand la tête de vis tourne d'une seule division, le chariot avance de $h \frac{1}{N}$ c'est-à-dire de $\frac{1}{400}$ de millimètre ; et quand elle tourne de n divisions, le déplacement l du chariot devient $l = h \frac{n}{N} = \frac{n}{400}$ de millimètre.

Or, il peut se présenter deux cas dans la pratique :

1° On peut se proposer de tracer des divisions d'une longueur donnée. Comme, en pareil cas, on connaît l, il suffit de résoudre l'équation précédente en fonction de n qui devient $n = l\,\frac{N}{h}$. Si l'on voulait, par exemple, avec la machine actuelle, tracer un micromètre en dixièmes de millimètre, on aurait $n = \frac{1}{10} \times \frac{400}{1} = 40$; c'est-à-dire qu'il faudrait que la tête de vis tournât de 40 divisions pour que le chariot s'avançât de $\frac{1}{10}$ de millimètre.

2° On peut se proposer de partager une longueur donnée en un certain nombre p de parties égales. En pareil cas, on fait tourner la vis jusqu'à ce que les deux extrémités de la longueur dont il s'agit se soient présentées successivement sous la pointe fixe du burin, et l'on compte le nombre P des divisions dont la vis a tourné. Il est évident qu'alors $\frac{P}{p}$ représente le nombre de divisions dont la tête de vis doit se déplacer entre chaque trait marqué par le burin.

C'est de cette seconde manière que la machine à diviser est employée dans la manipulation actuelle ; et voici le procédé opératoire que comporte la graduation des thermomètres ou plutôt l'inscription des degrés centésimaux sur leur tige :

1° Placer le thermomètre à mercure de la manipulation précédente sur le chariot mobile de la machine à diviser, et l'ajuster dans une position telle que la pointe du burin ou du diamant coïncide très-exactement avec un des deux traits marqués comme points fixes sur la tige du thermomètre ;

2° Faire mouvoir la manivelle jusqu'à ce que l'autre point fixe du thermomètre vienne se placer sous la pointe de diamant : on connaît ainsi le nombre de tours et la fraction de tour que la vis a accomplis ; et l'on en déduit l'intervalle linéaire compris entre les deux points fixes ;

Comme contrôle, le bord du chariot est gradué en millimètres ; et, à mesure qu'il s'avance, chacune de ses divisions passe devant un repère fixe qui tient au banc de fonte sur lequel il se meut. Il suffit d'observer le nombre de divisions qui passent ainsi devant le repère, quand le thermomètre est transporté du point 0° au point 100° pour connaître le nombre de millimètres qui sépare ces deux points fixes. Et si le repère est muni d'un vernier, on

peut apprécier la fraction de millimètre qu'il convient d'ajouter à la mesure pour la rendre exacte.

3° Disposer les deux arrêts mobiles du pignon et de la tête de vis, de manière qu'ils ne se rencontrent qu'après que la vis aura accompli la centième partie de son mouvement total entre les deux points fixes (1).

4° Faire mouvoir la manivelle de droite à gauche, c'est-à-dire dans le sens où l'engrenage de la vis n'a pas lieu, et continuer ce mouvement jusqu'à ce qu'il soit arrêté par la rencontre des deux arrêts fixes ; on a ainsi le point de départ de la graduation.

Tourner alors la manivelle de gauche à droite jusqu'à ce que le mouvement soit de même arrêté par la rencontre des deux arrêts mobiles que l'on a préalablement fixés dans la position convenable. L'engrenage a eu lieu : le chariot s'est avancé, et la partie du thermomètre qui se trouve en regard du burin est celle qui correspond exactement à l'intervalle d'un degré. On appuie alors la pointe du diamant sur la tige du thermomètre, de manière à tracer un trait (2).

5° Tourner de nouveau la manivelle de droite à gauche, puis de gauche à droite, et marquer de même un nouveau trait. Continuer ainsi jusqu'à ce que les divisions soient marquées sur toute l'étendue de la tige.

6° Inscrire de dix en dix les chiffres qui correspondent aux degrés du thermomètre. Cette inscription peut être faite, soit directement, à l'aide de la pointe de diamant elle-même, soit indirectement, en recouvrant la tige du thermomètre d'un vernis trans-

(1) Supposons que, pour faire avancer le chariot de tout l'intervalle compris entre les deux points fixes du thermomètre, la vis ait fait 180 tours complets et 100 divisions. Cela indique que l'intervalle dont il s'agit correspond en totalité, à 72 100 divisions de la tête de vis, et qu'il est égal à 180^{mm},25.

Pour faire marcher le chariot de la centième partie de cet invervalle, c'est-à-dire de 1^{mm},8025, il faut nécessairement que le mouvement de la vis soit cent fois plus petit, et qu'il corresponde à 721 divisions seulement. Or, 721 divisions de la vis équivalent à un tour complet et 321 divisions. On fixera donc le buttoir de la tête de vis en regard de la 321e division, et l'on disposera, d'ailleurs, l'arrêt mobile du pignon de façon qu'il laisse passer librement le buttoir au premier tour de la vis, et qu'il ne l'arrête qu'au second tour.

(2) Il faut tirer et pousser doucement le crochet du burin, comme il a été dit page 159. en donnant à la pointe de diamant toute l'amplitude qu'elle peut prendre, afin que les traits soient bien alignés, et qu'il aient de 5 en 5 et de 10 en 10 les longueurs plus grandes dont nous avons parlé.

parent, et traçant les nombres à l'aide d'une pointe d'acier. On touche alors les traits détachés avec un pinceau imbibé d'acide fluorhydrique, et l'on enlève ensuite le vernis à l'aide d'un lavage à l'alcool (1).

Graduation du thermomètre à alcool. — Lorsqu'il s'agit d'effectuer la division sur tige du thermomètre à alcool, le principe et le mode opératoire restent absolument les mêmes que pour le thermomètre à mercure ; le calcul seul diffère. Comme le trait supérieur, qui a été obtenu par comparaison, correspond au point 50° du thermomètre à mercure, c'est en cinquante parties et non en cent qu'il convient de diviser l'intervalle compris entre les deux repères. On établit le calcul en conséquence, et l'on donne aux deux arrêts mobiles du pignon et de la tête de vis la position qu'ils doivent avoir d'après ce calcul.

Unité de température. — Lorsqu'on a divisé en cent parties égales l'intervalle qui sépare les deux points fixes du thermomètre à mercure, chacune des divisions marquées sur la tige représente ce qu'on appelle un degré centigrade. C'est ce degré centigrade qui constitue *l'unité de température ;* et l'on voit que cette unité correspond à la centième partie de la dilatation apparente qu'éprouve le mercure du thermomètre, quand il passe de la température de la glace fondante à celle de l'eau distillée bouillante sous la pression normale de $0^m,760$.

Il ne faut pas croire que l'unité de température ait une valeur constante et invariable dans toutes les conditions. Lorsque l'on considère deux thermomètres à mercure gradués avec le plus grand soin, on reconnaît facilement que leur marche n'est pas absolument comparable, et que, si l'accord existe pour les deux points fixes, les degrés intermédiaires diffèrent, au contraire, et quelquefois même de quantités très-sensibles. Pour expliquer ce désaccord, il suffit de se rappeler que le changement de niveau qui se produit dans les thermomètres est un effet composé résultant tout à la fois

(1) Le diamant a l'inconvénient de donner des traits larges, inégaux, écaillés sur les bords, qui nuisent à la solidité du verre. Le procédé au vernis donne, au contraire, des traits réguliers, fins, qui ne portent aucune atteinte à la solidité de l'enveloppe; mais il exige le maniement d'un corps très-dangereux, l'acide fluorhydrique. C'est pour cette raison qu'on se sert de la pointe de diamant à l'École de pharmacie.

de la dilatation du mercure et de celle de l'enveloppe. Or, si le mercure, convenablement purifié, est invariable dans ses propriétés physiques et particulièrement dans sa dilatation par la chaleur, il n'en est pas de même du verre qui constitue l'enveloppe thermométrique. Outre qu'il n'y a pas deux verres qui se dilatent de la même quantité pour la même quantité de chaleur reçue, on peut dire que le même verre possède une dilatabilité différente, suivant que son état moléculaire est plus ou moins modifié par les conditions particulières auxquelles il a été successivement soumis. Il faut donc, si l'on veut avoir des thermomètres à mercure qui soient bien comparables, former leurs enveloppes avec la même espèce de verre, et éviter avec soin toutes les circonstances qui pourraient modifier leur état moléculaire, et par suite leur dilatabilité (1).

Si, au lieu de considérer deux thermomètres à mercure, nous considérons un thermomètre à mercure et un thermomètre à alcool, le désaccord qui se manifeste dans la marche comparée des deux instruments devient alors beaucoup plus marqué. Ici, en effet, le liquide concourt, en même temps que l'enveloppe, à la différence des résultats observés. Et, tandis que la dilatation du mercure peut être considérée comme régulière et uniforme, celle de l'alcool subit, au contraire, un accroissement notable à mesure que la température s'élève. On comprend donc que les deux thermomètres dont il s'agit, étant d'accord pour les températures 0° et 50° qui ont servi de repères communs à leur graduation, ne le soient plus pour les températures intermédiaires, ni pour celles qui se trouvent en deçà ou au delà de ces limites. Le degré marqué par le thermomètre à alcool doit toujours être inférieur à celui que marque le thermomètre à mercure ; et c'est en effet ce que montre l'expérience (2).

(1) Il ne faut pas s'exagérer, cependant, cette influence de l'état moléculaire du verre. L'observation montre qu'entre 0° et 100°, les thermomètres à mercure marchent à très-peu près d'accord, malgré la différence de leurs enveloppes. Les divergences ne deviennent sensibles qu'au delà de 100°, et l'écart est à peu près de 5 degrés, quand la température est devenue voisine de 350°, c'est-à-dire du point d'ébullition du mercure, tel qu'il est donné par le thermomètre à air.

(2) Deluc, dans la comparaison qu'il a faite des thermomètres à mercure et à alcool, a trouvé les résultats suivants :

Mercure..	— 10°	0°....	+ 25°	+ 50° ...	+ 75°	+ 100°
Alcool ...	— 7°8....	0°....	+ 20°6....	+ 43°9....	+ 70°25....	+ 100°

Ici le thermomètre à alcool ayant les mêmes points fixes que le thermomètre à mercure,

Diverses échelles thermométriques. — Le thermomètre, gradué comme il vient d'être dit, porte le nom de *thermomètre centigrade,* et le nom de centigrade lui vient de ce qu'il présente cent divisions ou degrés entre les deux points fixes de la glace fondante et de l'ébullition de l'eau. Ce thermomètre a été imaginé par Celsius, physicien suédois, qui le fit connaître à Upsal, en 1741. C'est celui dont on fait généralement usage dans les recherches scientifiques. Il est à peu près le seul usité en France, et il serait à désirer qu'il fût adopté partout.

On emploie encore, mais très-rarement, le *thermomètre de Réaumur*, qui ne diffère du précédent que par le nombre de degrés compris entre les deux points fixes. Dans la graduation de cet instrument, la température correspondant à la fusion de la glace est marquée 0° ; mais celle qui correspond à l'ébullition de l'eau est marquée 80° ; de sorte que l'intervalle ne comporte que 80 divisions au lieu de 100. Les divisions du thermomètre de Réaumur sont donc plus espacées que celles du thermomètre centigrade. Chacune d'elles équivaut à $\frac{5}{4}$ de division de ce dernier instrument.

Dans ce thermomètre, comme dans le thermomètre centigrade, on affecte du signe + tous les degrés situés au-dessus du point de la glace fondante, et l'on donne le signe — à tous ceux qui sont situés au-dessous de ce terme.

En Angleterre, on se sert de préférence du *thermomètre de Fahrenheit* dont le degré 32° correspond à la température de fusion de la glace, et le degré 212° à la température d'ébullition de l'eau. L'intervalle entre les deux points fixes comprend donc 180 degrés. Le 0° de la graduation correspond au froid le plus vif qui ait été observé à Dantzick, avant 1714. Fahrenheit l'a reproduit

la coïncidence devait avoir lieu pour les points 0° et 100° ; mais on voit que, pour les degrés intermédiaires, il y a toujours eu désaccord, et que toujours le thermomètre à alcool s'est trouvé en retard sur le thermomètre à mercure. Ce retard s'explique par cette circonstance que, tandis que le mercure se dilate autant de 0° à 50° que de 50° à 100°, l'alcool, au contraire, se dilate beaucoup moins dans le premier temps que dans le second. Il en résulte que, quand le mercure est arrivé à la moitié de sa dilatation totale, l'alcool n'est pas encore arrivé à la moitié de la sienne, d'où la conséquence que le degré marqué doit être plus faible.

A + 100° la vapeur d'alcool a à peu près la même tension que la vapeur d'eau à + 122°, et cette tension est d'environ deux atmosphères. Dans le cas actuel, le verre supporte cette pression, et l'alcool ne bout pas plus dans l'intérieur du tube porté à + 100° que l'eau ne bout dans la marmite de Papin portée à 122°.

artificiellement au moyen d'un mélange réfrigérant, composé de poids égaux de neige et de sel ammoniac, mélange dont la température exprimée en degrés centigrades est — 17° 7.

En comparant les trois échelles de graduation que nous venons de décrire, on voit que 1° centigrade équivaut à 0°,8 Réaumur, et à 1°,8 Fahrenheit. Pour convertir les degrés Fahrenheit en degrés des deux autres échelles, il faut, en outre, retrancher 32 du nombre donné. Par conséquent, en désignant par C, par R et par F les degrés correspondant à une même température pour les trois échelles Centigrade, Réaumur et Fahrenheit, on a la relation :

$$C = \frac{5}{4} R = \frac{5}{9} (F - 32) \ldots. (1).$$

Il existe une quatrième espèce de thermomètre, particulièrement employée en Russie, et qui est connue sous le nom de *thermomètre de Delisle*. Sa graduation est basée sur les deux points fixes ordinaires : mais c'est le point d'ébullition de l'eau qui correspond au 0° de l'échelle, tandis que le point de fusion de la glace est marquée 150°. L'intervalle est donc partagé en 150 divisions, et l'échelle est descendante au lieu d'être ascendante. Soit n le degré du thermomètre de Delisle qu'il s'agit de convertir en un nombre C de degrés centigrades correspondants, on a la relation $C = (150 - n)\frac{2}{3}$.

Sensibilité des thermomètres.— La sensibilité des thermomètres peut s'entendre de deux manières : soit qu'elle consiste dans la promptitude avec laquelle ils donnent leurs indications ; soit qu'elle dépende des déplacements plus ou moins grands que leur niveau éprouve pour une même variation de température. Pour qu'un thermomètre présente à la fois ces deux modes de sensibilité, il faut qu'il réalise deux conditions importantes :

1° Le réservoir doit être très-petit et présenter le plus de surface possible. Le thermomètre possède alors ce double avantage de prendre rapidement la température du corps avec lequel il est mis

(1) Nous donnerons, à la fin de l'ouvrage, une table de relation entre les degrés des trois instruments, et nous indiquerons, dans le recueil de problèmes, comment, en l'absence de cette table, et au moyen de la formule qui vient d'être exposée, on peut évaluer en degrés centigrades une température marquée en degrés Réaumur ou Fahrenheit, quelle que soit, d'ailleurs, cette température.

en contact, et de ne modifier cette température que d'une manière insensible et pour ainsi dire négligeable.

2° Le canal intérieur du tube doit être d'une finesse extrême. En effet, la quantité de mercure sur laquelle porte la dilatation se trouvant considérablement réduite par la condition qui vient d'être énoncée, la fraction de dilatation correspondant à un degré ne peut avoir une grande étendue sur la tige qu'autant que le tube présente une excessive capillarité. La colonne mercurielle devient alors si étroite qu'on ne l'aperçoit plus qu'avec difficulté et au moyen d'une loupe (1).

Thermomètres à échelle fractionnée. — Les thermomètres qui réunissent les deux genres de sensibilité dont nous venons de parler, et dans lesquels l'étendue de chaque degré est assez considérable pour comporter une division en dixièmes, ne contiennent en général qu'une portion assez restreinte de l'échelle thermométrique. Si l'on voulait, en effet, que de pareils instruments pussent mesurer toutes les températures comprises entre la fusion de la glace et l'ébullition de l'eau, il faudrait leur donner une longueur démesurée, ce qui aurait pour inconvénient de les rendre à la fois très-fragiles et très-incommodes (2).

Pour conserver aux thermomètres toute leur sensibilité sans rendre leur emploi incommode, on restreint leurs indications, et l'on construit ce qu'on appelle des *thermomètres à échelle fractionnée.* La figure 84 représente un de ces thermomètres, dans lequel l'échelle n'embrasse que l'intervalle compris entre — 10° et + 55, et qui est spéciale-

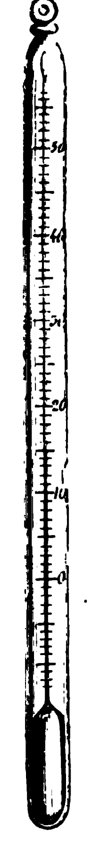


FIG. 84. — Thermomètre à échelle fractionnée.

(1) Pour rendre la colonne mercurielle plus apparente, on a eu l'idée de construire des tubes dans lesquels la section, au lieu d'être circulaire, est elliptique et allongée. L'aire de cette section restant la même, la colonne mercurielle devient beaucoup plus visible, lorsqu'elle se présente à l'œil par ses larges faces. On a eu l'idée aussi d'appliquer sur le tube, pendant sa fabrication, une bande d'émail qui règne sur toute l'étendue de sa longueur. En se projetant sur ce fond blanc et opaque, le niveau du liquide devient plus net et plus facile à apprécier.

(2) Pour mettre cette vérité hors de doute, supposons que chaque degré occupe sur

ment destiné aux besoins de la pratique médicale. Mais on peut en construire de beaucoup plus sensibles encore : on peut former, par exemple, des thermomètres n'embrassant que 20 degrés de l'échelle centigrade, et présentant alors un très-grand intervalle entre chacun de ces degrés. Comme les limites de température entre lesquelles se font les expériences sont très-variables, on construit, en pareil cas, une série de dix thermomètres à échelle fractionnée, pour lesquels les 20 degrés inscrits sur la tige se rapportent à des points différents de la graduation. On peut adopter avec avantage la série suivante :

1°.........	de	0°	à	20°	6°.........	de	50°	à	70°
2°.........	»	10°		30°	7°.........	»	60°		80°
3°.........	»	20°		40°	8°.........	»	70°		90°
4°.........	»	30°		50°	9°.........	»	80°		100°
5°.........	»	40°		60°	10°.........	»	90°		110°

Et l'on choisit alors parmi ces thermomètres celui qui s'adapte le mieux aux limites de température entre lesquelles on doit opérer.

Ces thermomètres à échelle fractionnée ne renfermant pas les deux points fixes de la graduation, les degrés marqués sur la tige ne peuvent être obtenus que par comparaison avec un bon thermomètre étalon, en plongeant les deux instruments dans un bain dont la température est successivement élevée et maintenue constante à tous les degrés compris entre les deux limites extrêmes de chaque échelle. C'est là une opération très-délicate, qui exige beaucoup de soin, et qu'on ne peut se flatter de pratiquer avec succès qu'autant qu'on a acquis une certaine habitude dans l'art de construire les thermomètres.

Thermomètres métastatiques. — L'inconvénient d'avoir toute une série de thermomètres à échelle fractionnée a fait naître l'idée de construire des thermomètres *métastatiques* (1).

la tige une étendue d'un centimètre, les cent degrés compris entre la glace fondante et l'ébullition de l'eau occuperont cent centimètres ou un mètre. Or, quel usage pourrait on faire d'un thermomètre qui serait à la fois si long et si embarrassant ?

(1) Le mot *métastase* (μετα changement, στασις position) est un terme que les médecins emploient pour exprimer le déplacement d'une maladie, c'est-à-dire le passage de cette

On appelle ainsi des thermomètres très-sensibles, dans lesquels le degré centésimal occupe une étendue considérable qui peut aller jusqu'à 5 et même 10 centimètres, et qui permettent à l'opérateur de changer à son gré la valeur absolue des indications, de manière que le très-petit nombre de degrés interceptés par la tige se trouve toujours compris dans la limite des températures qu'il s'agit

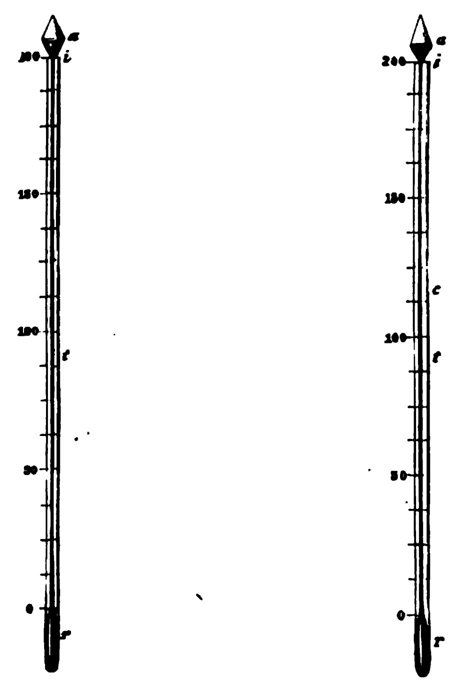


Fig. 85. — Thermomètre métastatique, avant l'expérience.

Fig. 86. — Thermomètre métastatique, après l'expérience.

de mesurer. Un thermomètre métastatique bien construit peut donc remplacer, à lui seul, tous les thermomètres à échelle fractionnée dont nous venons de parler.

Le thermomètre métastatique (fig. 85) se compose d'un très-petit réservoir soudé à un tube *t* dont le calibre intérieur est si fin qu'une variation de température de quelques degrés suffit pour

maladie d'une partie du corps dans une autre partie. Dans le cas actuel, les physiciens entendent par thermomètre métastatique, un thermomètre dans lequel les indications peuvent se déplacer au gré de l'opérateur, et se transporter d'une partie de l'échelle dans une autre partie

faire parcourir à la colonne mercurielle toute la longueur de la tige. Le tube se termine à sa partie supérieure par une ampoule *a*, qui présente un point rétréci en *i*, dans la partie qui la relie au tube. La quantité de mercure contenue dans l'instrument doit être suffisante pour remplir le réservoir, le tube et une partie de l'ampoule, même à la température la plus basse parmi celles qu'il s'agit d'apprécier.

La tige est divisée en parties d'égale capacité, et son échelle, purement arbitraire, comprend 200 divisions, inscrites par numéros d'ordre et de dix en dix, depuis le 0° qui occupe le bas de la tige, jusqu'à la division 200 qui en occupe le sommet.

Pour se servir de l'instrument, il faut, à chaque fois, en régler la course, de manière que le sommet de la colonne se trouve toujours dans la tige pour les températures à mesurer. Voici comment on obtient ce résultat :

Supposons qu'il s'agisse de mesurer des températures comprises entre + 10 et + 20°. On plonge le thermomètre dans un bain d'eau dont la température, maintenue constante, est un peu supérieure à + 20°. Quand l'équilibre est établi, on tire le thermomètre du bain ; et, au moment où il commence à se refroidir, on lui imprime une secousse brusque qui a pour effet de briser la colonne mercurielle au niveau du point rétréci *i*. Le mercure contenu dans l'ampoule s'y maintient, malgré la contraction qu'il éprouve, tandis que celui qui remplissait le réservoir et le tube au moment où la séparation a eu lieu, descend le long du tube, et s'arrête en un certain point *c* (fig. 86). Le thermomètre métastatique est alors prêt pour l'observation, et il fonctionne comme thermomètre ordinaire, au moins pour les températures comprises entre + 10° et + 20°, si les dimensions relatives du réservoir et du tube ont été calculées pour un intervalle de 10 degrés.

Il ne reste plus qu'à convertir en degrés centigrades les indications volumétriques obtenues dans chaque expérience :

A cet effet, on place le thermomètre métastatique à côté d'un thermomètre-étalon dans un bain dont la température soit voisine de celle qui a été mesurée. Quand l'équilibre est parfaitement établi, on note le degré marqué par l'étalon et la division à laquelle correspond le niveau du mercure dans le thermomètre métastatique. On laisse alors la température s'abaisser d'un degré, et

l'on note les nouvelles indications fournies par les deux instruments. On connaît ainsi :

1° Les deux degrés du thermomètre-étalon, auxquels correspondent les deux divisions du thermomètre métastatique, fournies par l'expérience ;

2° Le nombre des divisions comprises entre deux degrés consécutifs, et par suite le nombre de divisions correspondant à l'unité de température.

On peut ainsi arriver à des évaluations d'une précision extrême. Dans les thermomètres métastatiques ordinaires, on peut apprécier directement et très-facilement des *centièmes* de degré centigrade.

DEUXIÈME SECTION

CHANGEMENT DE VOLUME ET CHANGEMENT D'ÉTAT.

Quand la chaleur pénètre un corps solide, liquide ou gazeux, elle le dilate, c'est-à-dire qu'elle augmente son volume en augmentant le degré d'écartement qui existe entre ses molécules. Cette dilatation peut être considérée comme un des effets les plus généraux de la chaleur. et les exceptions, d'ailleurs très-remarquables, que l'on a signalées, tiennent à des causes qui s'expliquent facilement (1).

Il ne faut pas croire, toutefois, que la chaleur reçue soit appliquée tout entière au phénomène de la dilatation. L'accroissement de volume que subit un corps ne représente, en réalité, qu'une fraction très-faible de la chaleur totale qui l'a pénétré (2). Mais

(1) L'exception la plus remarquable est celle qui se rapporte au cas de l'eau prise entre les limites de 0° et + 4°. Quand on prend l'eau liquide à 0°, et qu'on élève lentement sa température, on voit qu'elle diminue graduellement de volume jusqu'à la température de + 4°, et que c'est à partir de ce terme seulement que la dilatation devient manifeste et régulière. Il suit de là que l'eau a un maximum de contraction ou de densité à + 4°, et que lorsqu'on la prend à cette température, elle se dilate toujours. soit qu'on l'échauffe, soit qu'on la refroidisse. Cet effet singulier s'explique par la position que prennent les molécules au voisinage du changement d'état. C'est à 0° que l'eau se congèle, il est vrai ; mais c'est à + 4° que les molécules commencent à prendre la position qu'elles doivent avoir dans l'eau congelée. Et, comme la glace à 0° est beaucoup moins dense que l'eau liquide à la même température, il s'ensuit que les molécules d'eau, au-dessous de + 4°, ont un degré d'écartement plus grand que celui qu'elles devraient avoir par le seul effet de la température.

Ces changements de volume qui compliquent l'effet ordinaire de la dilatation, et qui ont pour cause la prédisposition des molécules au changement d'état, constituent un phénomène général, qui est très-marqué dans le cas de l'eau, mais qui s'observe également dans le cas des autres corps. On remarque seulement que lorsque le corps doit diminuer de volume en se solidifiant, le sens du phénomène est changé. Le corps ne peut plus présenter de maximum de densité à l'état liquide, puisque les molécules se contractent tout à la fois par l'abaissement de la température et par la prédisposition au changement d'état.

(2) Le volume d'un corps peut s'accroître tout aussi bien par l'effet d'une traction exercée sur toute sa surface que par l'effet d'une élévation de température. M. Buff (*Journal de Physique*, 1, 238) s'est proposé de calculer la grandeur de la traction qui produirait sur un corps le même effet que la chaleur ; et il a montré, par un calcul

comme cette fraction qui varie d'un corps à l'autre est toujours la même pour le même corps, et pour la même quantité de chaleur reçue, la mesure de ce qu'on appelle le coefficient de dilatation constitue un des meilleurs caractères que l'on puisse observer dans l'étude des phénomènes physiques de la matière. C'est surtout dans les corps à l'état liquide que cette détermination présente de l'intérêt pour le pharmacien.

Indépendamment des changements de volume que la chaleur apporte dans les corps, elle peut y produire aussi des changements d'état physique. La transformation des solides en liquides et des liquides en gaz est un phénomène tout aussi général et tout aussi important que celui de la dilatation. Et comme la température à laquelle ces changements se produisent varie d'un corps à l'autre, et demeure constante, au contraire, pour le même corps placé dans les mêmes conditions, le pharmacien peut encore trouver, dans la mesure des points de fusion et d'ébullition, des caractères extrêmement précieux pour juger de la nature ou de la pureté des substances qu'il emploie dans son officine.

La seconde section du chapitre II comprendra donc d'abord deux manipulations consacrées, l'une à la mesure du coefficient de dilatation des liquides, l'autre à la détermination des températures qui correspondent aux changements d'état pour chaque corps en particulier. Elle comprendra, en outre, comme applica-

réciproque, que la quantité de chaleur qui détermine la dilatation et qui produit un travail extérieur équivalent à celui de la traction, n'est toujours, au moins dans le cas des métaux, qu'une faible portion de celle que le corps absorbe. En prenant l'exemple du fer et représentant par 1000 la quantité totale de chaleur reçue, la portion qui détermine le travail de dilatation équivaut à 0.098 c'est-à-dire à 98 millionièmes seulement. Le même calcul a été établi par M. Buff pour un certain nombre de métaux, et voici les chiffres qu'il a obtenus :

	Chaleur de dilatation représentée en millièmes de la chaleur totale :
Fer	0.098
Cuivre	0.145
Argent	0.238
Or	0 190
Platine	0.092
Plomb	0.580
Verre	0.144
Eau	0.381

Ce calcul suppose constants le coefficient de dilatation et la chaleur spécifique. Il ne peut donc s'étendre au delà des températures ordinaires.

tions importantes, deux autres manipulations relatives, l'une à la fabrication de la glace au moyen de l'appareil Carré, l'autre à la détermination de la richesse alcoolique des vins.

QUINZIÈME MANIPULATION

Déterminer le coefficient de dilatation d'un liquide. Tracer la courbe des accroissements que ce coefficient subit avec la température.

Définition du coefficient de dilatation. — On appelle coefficient de dilatation d'un corps l'accroissement qu'éprouve l'unité de volume de ce corps quand sa température s'élève de 0° à + 1°. Il s'agit ici du coefficient de dilatation *cubique*, c'est-à-dire de celui qui s'applique à l'accroissement que le corps éprouve dans ses trois dimensions.

D'après cela, si V représente le volume à 0°, si D représente le coefficient de dilatation défini comme il vient d'être dit, le volume V' à + 1° est représenté par l'équation $V' = V + VD$, ou, ce qui est la même chose, par $V' = V(1 + D)$. La quantité $1 + D$ est ce qu'on appelle le *binôme de dilatation.*

Lorsqu'au lieu d'élever de 0° à + 1° la température d'un corps pris sous l'unité de volume ou sous le volume V, on élève cette température de 0° à *t*, on observe que les accroissements successifs correspondant à chaque degré du thermomètre à partir de 0° ne sont pas rigoureusement les mêmes. *Le coefficient de dilatation croît en général avec la température.* Cet effet est surtout marqué dans le cas des liquides que cette manipulation concerne; on peut remarquer, en outre, qu'il est plus ou moins manifeste, suivant la nature particulière du liquide sur lequel on opère.

S'il s'agit de liquides fixes ou très-peu volatils, comme l'huile d'olive, le mercure, les différences sont alors assez petites pour qu'on puisse les négliger sans erreur sensible, au moins dans certaines limites, et considérer la dilatation comme uniforme. D'après cela, le coefficient D pouvant se multiplier par le nombre de degrés

qui représente l'élévation totale de la température, les calculs relatifs à la dilatation acquièrent une très-grande simplicité. Soit V le volume à 0° et V′ le volume à t, on a pour la relation de ces deux volumes :

$$V' = V\,(1 + Dt)\ldots \text{ d'où : } V = \frac{V'}{1 + Dt}.$$

Coefficient moyen de dilatation. — Quand, au contraire, le liquide soumis à l'essai est très-volatil, comme l'alcool, l'éther, etc., les accroissements de volume correspondant aux différents degrés ne représentent plus, à beaucoup près, la même fraction du volume à 0°. Le coefficient de dilatation croît d'une manière continue et très-marquée, à mesure que la température s'élève ; de sorte qu'il n'est plus possible de l'appliquer sans erreur au calcul de V et de V′. On a recours alors à l'emploi d'un coefficient de dilatation *moyen*.

Représentons par D′ l'augmentation totale que subit le volume V en passant de 0° à t, $\frac{D'}{t}$ exprime ce qu'on appelle le coefficient de dilatation moyen entre 0° et t ; et c'est ce coefficient moyen que l'on fait intervenir à la place du coefficient D, toutes les fois que la température qu'on a à apprécier est comprise entre 0° et t. Ainsi le volume du liquide à 0° étant V, le volume V′ à t' sera donné par l'équation : $V' = V\,(1 + \frac{D'}{t}\,t')$.

Dilatation apparente et dilatation réelle ou absolue. Leur relation avec la dilatation de l'enveloppe. — Tout liquide sur lequel on opère est nécessairement contenu dans une enveloppe solide, et cette enveloppe se dilate elle-même par la chaleur, à mesure qu'elle en est pénétrée. L'accroissement de volume que le liquide éprouve n'est donc qu'un accroissement *apparent*. La dilatation à laquelle il correspond est nécessairement plus petite que la dilatation réelle ; car, si le vase eût conservé la même capacité, le niveau du liquide se serait élevé plus haut.

Il suit de là qu'un même liquide présente deux coefficients de dilatation : le coefficient de dilatation *apparente*, et le coefficient de dilatation *réelle* ou *absolue*. Il existe entre les deux coefficients

et celui de l'enveloppe qui contient le liquide une relation très-simple. Représentons par

Δ..... Le coefficient de dilatation apparente du liquide ;
D..... Le coefficient de dilatation réelle id.
K..... Le coefficient de dilatation cubique de l'enveloppe ;

on a très-approximativement : $D = \Delta + K$ (1).

Principes généraux sur la mesure des dilatations des liquides. Coefficients de dilatation du verre. — Le lien qui rattache entre eux les trois termes de la formule qui précède montre qu'il suffit de connaître deux de ces termes pour en déduire le troisième en toute facilité. Malheureusement les procédés dont on peut faire usage dans les laboratoires pour déterminer la valeur de D ne donnent qu'une seule mesure, celle de Δ, et il faut recourir à des moyens indirects pour obtenir celle de K qui en forme le complément nécessaire.

Le coefficient de dilatation du verre ne peut être établi une fois pour toutes. Non-seulement il varie d'un verre à l'autre selon les éléments chimiques qui entrent dans la composition de chacun d'eux, mais il varie aussi, pour le même verre, suivant la forme qu'il affecte ou le travail que l'ouvrier lui a fait subir pour l'adapter à l'usage qu'il a en vue. Il faut donc déterminer le coefficient K

(1) Supposons que le liquide dont il s'agit soit enfermé dans une enveloppe de verre en forme de thermomètre ; que le tube de ce thermomètre soit divisé en parties d'égale capacité, et que le réservoir jaugé avec soin corresponde à un nombre connu de ces divisions. Lorsque nous plongerons cet appareil dans un bain de glace fondante à 0°, le niveau du liquide s'abaissera progressivement, puis il deviendra stationnaire, et le liquide occupera finalement un nombre de divisions égal à V.

Si, dès lors, nous transportons l'appareil dans un bain d'eau à la température de + 1° maintenue constante, le volume V va devenir théoriquement $V(1 + D)$; tandis que, d'un autre côté, le niveau du liquide va s'élever jusqu'à correspondre, après l'équilibre, à un nombre de divisions V'. Mais ces divisions n'auront plus la même capacité : chacune d'elles sera devenue $1 + K$. Le volume effectif de ces divisions dilatées sera donc $V'(1 + K)$. Ainsi on aura l'égalité $V(1 + D) = V'(1 + K)$, d'où l'on tirera : $D = \frac{V' - V}{V} + \frac{V'}{V} K$.

Or $\frac{V' - V}{V}$ est précisément le coefficient de dilatation apparente Δ ; et par suite $\frac{V'}{V}$ est égal à $1 + \Delta$. Ces valeurs, substituées aux précédentes dans l'expression de D donnent $D = \Delta + K + \Delta K$. Si l'on remarque que les coefficients Δ et K représentent toujours des quantités très-petites, on reconnaîtra que leur produit ΔK peut-être négligé sans une grande erreur. L'équation précédente se réduit alors à l'expression simple : $D = \Delta + K$.

pour chaque échantillon de verre et pour chaque forme d'appareil employé dans les expériences (1).

Parmi les procédés qui conduisent à la dilatation absolue des liquides, il en est un que sa complication exclut des laboratoires, mais qui a le grand avantage d'être indépendant de la dilatation du verre et de donner directement le résultat cherché. Ce procédé est celui des pressions hydrostatiques.

Le principe sur lequel il repose est simple : *Les hauteurs de deux liquides qui se font équilibre dans deux vases communiquants sont en raison inverse de leurs densités* (2). Et comme, pour un même liquide porté à deux températures différentes, 0° et + 1°, les volumes sont eux-mêmes en raison inverse des densités, on a, comme conséquence du rapport commun, $v : v' :: h : h'$, d'où l'on tire : $\frac{v'-v}{v} = \frac{h'-h}{h}$.

Or, $\frac{v'-v}{v}$ n'est autre chose que le coefficient de dilatation, et il est à remarquer que ce coefficient se rapporte à la dilatation réelle ou absolue du liquide; car le principe du procédé est tout à fait indépendant de la forme ou du diamètre des deux vases dans lesquels le liquide se trouve contenu.

L'appareil qui permet de faire avec certitude l'application de ce principe, est, sans contredit, le plus exact que l'on puisse employer pour mesurer la dilatation absolue des liquides. Mais le mode opératoire qui s'y rattache est trop compliqué, pour devenir usuel, et il n'a d'autre avantage, à nos yeux, que celui de conduire à la détermination du coefficient K, dont il importe de connaître la valeur dans la pratique des procédés ordinaires. Voici comment on arrive à cette mesure :

On détermine d'abord, par l'appareil et le procédé dont il s'agit, les divers coefficients qui représentent la dilatation absolue du mercure depuis la température de 0° jusqu'à celle de l'ébullition

(1) Cependant lorsqu'on ne tient pas à obtenir des résultats d'une grande précision, on peut attribuer au coefficient de dilatation du verre sur lequel on opère la valeur moyenne déduite par Dulong de la formule $K = D - \Delta$, laquelle est égale à 0.000027.

(2) C'est à Dulong et Petit que l'on doit la première application de ce principe qui a été indiqué par Boyle. Leur appareil, devenu classique, a subi d'importants perfectionnements entre les mains de M. Regnault, qui s'en est servi pour déterminer successivement les coefficients de dilatation du mercure et du verre.

sion. Dès que l'équilibre est établi, on note le poids p du liquide qui est sorti du tube, et qui s'est rendu dans le godet (1).

4° La dilatation apparente Δ du liquide, rapportée à l'unité de volume et à l'unité de température, est donnée par la formule :

$$\Delta = \frac{p}{(P - p)t} \ldots\ldots (2).$$

5° Pour obtenir le coefficient de dilatation absolue D, il suffit d'ajouter à la valeur de Δ celle de K qui représente le coefficient de dilatation cubique du verre. D'après ce que nous avons dit plus haut, elle doit être déterminée directement et dans le même appareil en faisant une première opération avec le mercure. La dilatation apparente de celui-ci, déduite de sa dilatation absolue qui est parfaitement établie, donnera par différence la dilatation du verre employé dans l'expérience.

Pour faire très-facilement la série d'opérations qui vient d'être décrite, on se sert avec avantage de la disposition d'appareil que représente la figure 88. Supprimons d'abord, par la pensée, le vase rempli de glace dans lequel plonge le thermomètre à poids. Une plaque métallique circulaire supporte à la fois le tube thermométrique et le godet. Elle est mobile à frottement doux dans un anneau supporté par deux colonnes verticales. Il suffit d'imprimer à cette plaque un mouvement de rotation autour de son centre pour amener le réservoir du thermomètre au-dessus d'une lampe à alcool qui sert à chauffer le liquide. Une rotation en sens inverse l'en éloigne quand on veut laisser refroidir l'appareil. Pendant ces mouvemements, la pointe effilée du tube reste toujours plongée

(1) Si le liquide est volatil, au lieu de le peser directement dans le godet, on prend la différence $P - P'$ des deux poids que présente le tube, lorsqu'il est successivement soumis à 0° et à t.

(2) Soit v' le volume à 0° du liquide primitif dont le poids est P ; soit v le volume qu'occuperait à 0° le liquide qui est resté dans le tube à la température t, et dont le poids, déterminé comme il a été dit est $P - p$. A densité égale, les poids sont proportionnels aux volumes. On a donc $P - p : P :: v : v'$.

Mais v' représente précisément ce que devient dans le verre le volume v du liquide, quand sa température passe de 0° à t. Si donc on représente par Δ le coefficient apparent de ce liquide, rapporté à l'unité de température, on peut écrire la nouvelle formule : $1 : 1 + \Delta t :: v : v'$.

En rapprochant cette expression de celle qui précède, on voit qu'elles ont un rapport commun $v : v'$; d'où résulte qu'elles peuvent être mises en proportion l'une avec l'autre. On a ainsi : $P - p : P :: 1 : 1 + \Delta t$, formule d'où l'on tire $\Delta = \frac{p}{(P - p)t}$

dans le liquide du godet. Enfin, on peut également, par une simple rotation de la plaque, amener le godet au-dessus de la lampe pour chauffer le liquide avant de le laisser entrer dans le thermomètre. Lorsqu'on veut placer le thermomètre dans la glace fondante, on éteint la lampe, on soulève momentanément le tube et le godet, et l'on introduit, au-dessous d'eux, le vase à glace dans la monture annulaire qui est disposée pour le recevoir. C'est cette disposition que représente la figure. Ce même vase, rempli d'eau, dont on maintient la température constante par une disposition convenable de la lampe, forme le bain-marie dont il est question dans le paragraphe 3 du mode opératoire.



Fig. 88. — Disposition d'appareil pour porter le thermomètre à poids à 0° et à t.

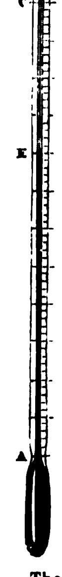


Fig. 89. — Thermomètre à volume.

§ 2. — Procédé du thermomètre a volume.

Description de l'appareil. — Le thermomètre à volume (fig. 89) se compose, comme tous les thermomètres, d'un réservoir et d'une tige ; mais les capacités relatives de ces deux pièces doivent être parfaitement déterminées.

A cet effet, on introduit d'abord dans le tube une quantité de mercure telle que, lorsque l'appareil est entouré de glace fon-

dante, le niveau du liquide s'arrête en un point situé au bas de la tige, en A par exemple. Le poids P du mercure introduit, divisé par la densité d de ce métal à 0°, donne la capacité du réservoir jusqu'en A.

On ajoute ensuite une nouvelle quantité de mercure, de manière que, l'appareil étant toujours entouré de glace, le niveau du mercure arrive en un autre point C situé au sommet de la tige. La capacité intérieure de la tige entre les deux points A et C est donnée de même par $\frac{p}{d}$, p représentant le poids du mercure ajouté.

Si, dès lors, on partage en n divisions l'intervalle AC de la tige, la capacité de chacune de ces divisions est exprimée par $\frac{p}{dn}$; et, en prenant cette capacité comme unité de volume, le réservoir jusqu'en A contient nécessairement $\frac{\mathrm{P}n}{p}$ de ces unités (1).

On peut donc connaître, à tout instant, et par une simple lecture, le volume intérieur de l'appareil jusqu'en un point quelconque E de la tige, puisqu'il suffit d'ajouter à la capacité $\frac{\mathrm{P}n}{p}$ du réservoir, le nombre de divisions qui se trouve inscrit au point E.

Mode opératoire. 1° On commence par déterminer le coefficient de dilatation du verre dont le tube est formé. A cet effet, on laisse dans l'appareil une certaine quantité de mercure, et l'on mesure le nombre de divisions auquel correspond son volume à 0° ; on représente ce volume par v. On porte ensuite ce même appareil à la température t en le maintenant plongé dans un bain entretenu à cette température. Le niveau du mercure s'élève dans le tube ; et, dès qu'il est devenu stationnaire, on note le nombre total v' des divisions auxquelles il correspond.

Il est évident que le volume réel du mercure, dans ce second cas, est $v'(1 + \mathrm{K}t)$. On sait, d'un autre côté, puisque le coefficient D de la dilatation absolue du mercure est connu, que le volume de ce liquide à t doit être $v(1 + \mathrm{D}t)$; on a donc la relation : $v'(1 + \mathrm{K}t) = v(1 + \mathrm{D}t)$, d'où l'on tire : $\mathrm{K} = \frac{v(1 + \mathrm{D}t) - v'}{v't}$.

(1) En effet, en divisant la capacité totale du réservoir par le volume qui correspond à chaque division de la tige, on a $\frac{\frac{\mathrm{P}}{d}}{\frac{p}{dn}} = \frac{\mathrm{P}n}{p}$.

2° Le coefficient du vase étant ainsi déterminé, on vide l'appareil et l'on y introduit le liquide qui doit être soumis à l'essai.

On répète sur lui les deux opérations qui viennent d'être faites sur le mercure, et l'on note avec soin les deux volumes v et v' qui correspondent aux températures 0° et t. On a de même l'équation $v'(1+Kt)=v(1+D't)$. Mais cette fois c'est D' qui représente l'inconnue à dégager de la formule. On l'obtient par l'expression simple : $D'=\frac{v'(1+Kt)-v}{vt}$.

Cette méthode, pratiquée d'abord par Deluc, commentée ensuite par Biot, a été perfectionnée dans ces derniers temps par M. Pierre. L'inconvénient qu'elle présente est que le tube thermométrique n'offre jamais une température uniforme dans toutes ses parties. Dans la disposition d'appareil adoptée par M. Pierre, le réservoir et la tige plongent dans deux bains distincts dont la température est exactement mesurée ; mais il reste encore entre les deux bains une partie assez importante du tube thermométrique, dont la température est inconnue.

§ 3.— Méthode des densités.

Principe. — Si l'on appelle v et v' les volumes qu'un même poids de liquide occupe à deux températures différentes 0° et t, pour lesquelles ses densités sont δ et δ' on a le rapport $v : v' :: \delta' : \delta$ (1), d'où l'on tire l'équation :

$$\frac{v'-v}{v}=\frac{\delta-\delta'}{\delta'}.$$

Or $\frac{v'-v}{v}$ n'est autre chose que la dilatation absolue que le liquide éprouve sous l'unité de volume entre 0° et t. Il suffit donc, pour en

(1) Le volume d'un liquide augmentant à mesure que sa température s'élève, il est clair que sa densité doit éprouver une variation inverse. C'est ce qu'exprime la proportion $v : v' :: \delta' : \delta$. On peut donc calculer le changement de volume qu'un liquide éprouve d'après le changement qui survient dans sa densité. Soit δ la densité d'un liquide à 0°, si la température s'élève à t, l'unité de volume augmente et devient $1+Dt$. Dès lors, et puisque le poids ne change pas, la densité doit diminuer proportionnellement, et devenir $\frac{\delta}{1+Dt}$. On a donc, pour le rapport des deux densités, $\delta=\delta'(1+Dt)$, et $\delta'=\frac{\delta}{1+Dt}$. En général, soient δ' et δ'' les densités que présente

connaître la valeur, de déterminer avec précision les deux densités δ et δ' correspondant à ces deux températures. Et si l'on divise par t l'indication obtenue, on a le coefficient moyen de dilatation pour chaque unité de température comprise entre 0° et t :

$$\frac{v' - v}{v\,t} = \frac{\delta - \delta'}{\delta'\,t} = \mathrm{D}.$$

Description de l'appareil. — L'appareil employé dans ce procédé consiste en un simple vase à densité, semblable à celui qui a été décrit page 26, sous le nom de *Flacon à densité de M. Regnault*. Le diamètre intérieur du tube qui relie la panse du flacon avec l'entonnoir cylindrique qui le termine, doit être assez large pour permettre l'introduction d'une longue pipette effilée (fig. 90), et assez étroit, cependant, pour rendre facilement perceptibles les plus petits changements survenus dans le volume du liquide qui remplit la panse. Le bouchon qui s'adapte sur l'entonnoir cylindrique doit y produire une fermeture parfaitement hermétique, afin d'éviter les pertes qui ne manqueraient pas d'avoir lieu dans le cas des liquides très-volatils, tels que l'alcool, le sulfure de carbone, l'éther, l'acide cyanhydrique, etc.

Mode opératoire.— 1° Le flacon étant vide et sec, on détermine très-exactement son poids P. On le remplit ensuite d'eau distillée au moyen de la longue pipette dont la pointe effilée peut pénétrer jusque dans l'intérieur de la panse ;

2° On entoure l'appareil de glace fondante (fig. 91), et on le maintient dans cette position pendant un quart d'heure, au bout duquel on enlève tout le liquide qui excède le trait de repère n. On attend encore quelques instants pour s'assurer que le niveau reste station-

un même liquide aux deux températures t et t' ; si δ désigne la densité correspondant à 0°, on aura :

$$\delta' = \frac{\delta}{1 + \mathrm{D}t} \dots\dots\dots \text{ et} \dots\dots \delta'' = \frac{\delta}{1 + \mathrm{D}t'}.$$

d'où l'on tire en divisant les deux équations membre à membre :

$$\frac{\delta'}{\delta''} = \frac{1 + \mathrm{D}t'}{1 + \mathrm{D}t}.$$

La conséquence est que les densités que possède un même liquide à deux températures différentes sont inversement proportionnelles aux binômes de dilatation qui se rapportent à ces deux températures.

naire : puis on essuie la paroi interne de l'entonnoir cylindrique avec un tampon de papier joseph, et l'on ajuste le bouchon.

On tire alors le flacon à densité du bain de glace où il était resté jusque-là plongé ; on le laisse revenir à la température extérieure; on l'essuie et l'on en prend le poids P'. P' — P représente le poids de l'eau que le vase contient jusqu'au trait *n* à la température de 0°. Par conséquent, si l'on

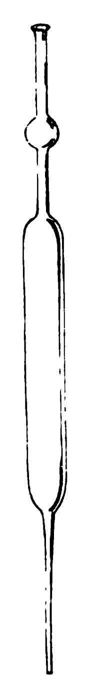


Fig. 90. — Longue pipette effilée.

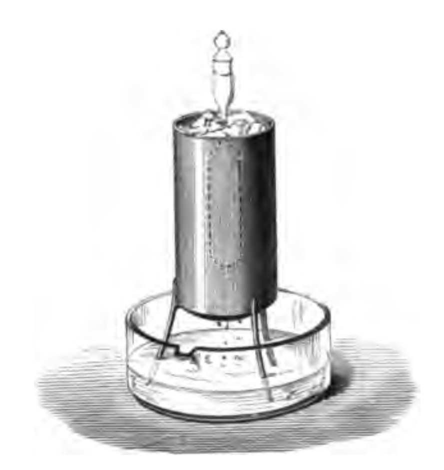


Fig. 91. — Flacon à densité entouré de glace.

désigne par *d* la densité de l'eau à 0°, le poids d'un pareil volume d'eau à + 4°, c'est-à-dire à la température du maximum de densité, doit être exprimé par $\frac{P' - P}{d}$ (1).

3° On vide le flacon ; on l'égoutte parfaitement, et, après l'avoir chauffé légèrement sur une lampe à alcool, on dirige dans son intérieur un courant d'air sec qui emporte jusqu'aux dernières traces de l'humidité qu'il pourrait encore retenir.

(1) En effet, à volume égal, les poids sont proportionnels aux densités. Si donc on représente par 1 la densité de l'eau à + 4° et par *d* la densité de l'eau à 0°, on a :

$x : P' - P :: 1 : d$.... d'où l'on tire :

$$x = \frac{P' - P}{d}.$$

On le remplit alors du liquide à éprouver ; on le bouche et on l'entoure de glace fondante. On attend que le niveau soit devenu stationnaire en *n* ; puis, après avoir pratiqué la série de manipulations indiquées au précédent paragraphe, on porte le flacon dans la balance, et l'on détermine son nouveau poids P''.

P'' — P représente le poids de liquide que le vase contient jusqu'au trait *n* à la température de 0°. Si on le compare au poids d'un pareil volume d'eau à + 4°, on a pour la densité δ du corps à 0° l'expression $\delta = \frac{P'' - P}{P' - P} d$.

4° Après avoir déterminé la densité δ du liquide à 0°, il s'agit de connaître la densité δ' de ce même liquide à toute autre température que l'on fixe à volonté. A cet effet, on dispose un bain-marie en forme de calorimètre, que l'on entretient à la température *t*, pour laquelle on veut connaître la densité δ'.

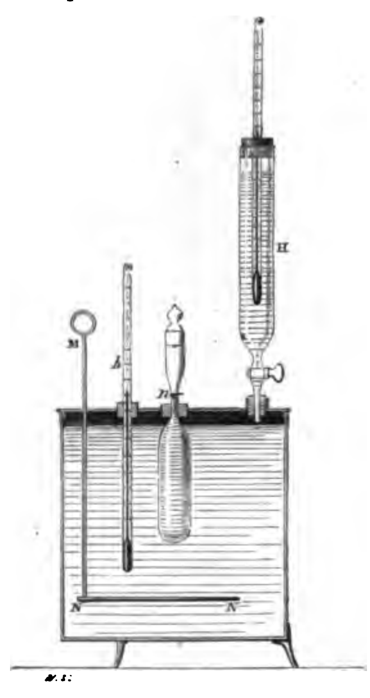


FIG 92. — Flacon à densité, maintenu dans un bain-marie, à température constante.

Ce bain-marie (fig. 92) se compose d'une grande masse d'eau dont les couches sont parfaitement mêlées à l'aide d'un agitateur MNN. La température de cette eau est donnée à tout instant par un thermomètre très-sensible *h*. Un entonnoir cylindrique à robinet H contient de l'eau chaude que l'on peut faire couler goutte à goutte selon le besoin, et qui permet de maintenir constante la température indiquée par le thermomètre *h*.

C'est dans ce bain qu'on plonge le flacon rempli de liquide de l'opération précédente. Le niveau monte progressivement. Au bout d'un quart d'heure, on enlève à l'aide d'une pipette tout le liquide qui excède le trait *n*. On maintient, d'ailleurs, le niveau stationnaire en ce point, en se conformant aux précautions précédemment

indiquées. On bouche le flacon, on l'essuie, et l'on en prend le poids P'''.

$P''' - P$ représente le poids du liquide que le flacon renferme jusqu'au trait *n*, quand la température est *t*. Mais le volume de ce liquide, bien que limité au même trait, n'est plus le même que dans les deux pesées précédentes. A 0° la capacité du flacon était représentée par $\frac{P'-P}{d}$; à la température *t*, elle est devenue $\frac{P'-P}{d}(1+Kt)$. Le poids du liquide doit donc être réduit dans le rapport de l'augmentation de volume que le vase a subi, c'est-à-dire dans le rapport de $1 + Kt : 1$. Sa valeur corrigée devient ainsi $\frac{P'''-P}{1+Kt}$ (1).

Ayant ainsi les poids comparés, sous le même volume, de l'eau distillée à + 4° et du liquide dont il s'agit, on en déduit très-facilement la densité δ' que celui-ci possède à la température *t*. On a en effet :

$$\frac{P'-P}{d} : \frac{P'''-P}{1+Kt} :: 1 : \delta'.$$

Proportion d'où l'on tire :

$$\delta' = \frac{(P'''-P)\,d}{(P'-P)(1+Kt)}$$

5° Pour avoir D ou le coefficient moyen de dilatation absolue du liquide entre 0° et *t*, il n'y a plus qu'à résoudre l'équation $D = \frac{\delta - \delta'}{\delta' t}$.

Données d'une expérience pratiquée sur l'acide cyanhydrique anhydre par la méthode des densités.

Soient :

δ. . . .	Densité de l'acide cyanhydrique à 0°	0 7150
δ' . . .	Densité de l'acide cyanhydrique à + 25° . . .	0 6794
D. . . .	Coefficient moyen de dilatation entre 0° et + 25°.	

(1) Ici comme dans les procédés qui précèdent, la valeur de K doit être déterminée directement et sur le flacon même qui sert aux expériences. On introduit du mercure dans le flacon, et on note les poids P et P' qu'il en renferme jusqu'au trait *n*, quand la température est successivement 0° et *t*.

Représentons par *d* la densité que possède le mercure à 0° et par *d'* la densité qu'il possède à *t*, il est facile de connaître les deux volumes *v* et *v'* qu'il occupe successivement dans ces deux conditions. On a en effet : à 0° $v = \frac{P}{d}$; et à t.... $v' = \frac{P'}{d'}$

Or, *v* représentant la capacité du vase à 0°, et *v'* représentant la capacité de ce même vase à *t*, il est évident que $\frac{v'-v}{vt} = K$ exprime le coefficient de dilatation du verre dont le vase est formé.

On a, d'après ce qui a été dit précédemment :

$$D = \frac{\delta - \delta'}{\delta' t} = \frac{0.7150 - 0.6794}{0.6794 \times 25} = 0.00209.$$

Le chiffre 0.00209 qui exprime le coefficient de dilatation moyen de l'acide cyanhydrique anhydre pour les températures comprises entre 0° et 25° représente, par cela même, un résultat fictif qui ne s'applique ni aux degrés inférieurs pour lesquels il est trop élevé, ni aux degrés supérieurs pour lesquels il est trop faible. En resserrant les limites de température, ou même en déterminant la densité δ' de l'acide cyanhydrique pour chaque degré du thermomètre en particulier, on reconnaît que le coefficient de dilatation D croît très-sensiblement avec la température, et que, s'il est de 0.0021 en moyenne pour toute l'étendue de l'échelle comprise entre 0° et +25°, sa valeur réelle n'est que 0.0018 entre 0° et + 5°, tandis qu'elle atteint 0.0025 entre + 20° et + 25°.

Courbe des dilatations observées sur un même liquide. — Ainsi que nous l'avons dit plus haut, le coefficient de dilatation D croît en général avec la température, et c'est surtout dans le voisinage du point d'ébullition que l'accroissement devient très-sensible.

Les solides qui sont fixes aux températures ordinaires, comme les métaux, le verre, ont des coefficients de dilatation que l'on peut considérer comme uniformes et qui rendent très-faciles les corrections de volume ou de capacité que la chaleur nécessite à leur égard.

Il n'en est pas de même des liquides. Si quelques-uns d'entre eux, comme le mercure, les huiles fixes, n'entrent en ébullition qu'à des températures élevées, les autres, tels que l'eau, l'alcool, le sulfure de carbone, l'éther, etc., sont plus ou moins volatils dans les conditions ordinaires, et leur coefficient de dilatation doit varier selon le degré thermométrique auquel il se rapporte. C'est en effet ce que montre l'expérience, et c'est ce qui oblige à déterminer des coefficients moyens pour chaque limite particulière de l'échelle des températures.

S'il s'agit des gaz qui représentent le dernier des états physiques que la chaleur puisse communiquer à la matière, on observe que le coefficient de dilatation qui est très-élevé se maintient sensiblement uniforme pour toutes les températures. Pour eux, comme pour les solides, il suffit de mesurer l'augmentation de volume qui se produit de 0° à + 1° pour connaître celle qui correspond à tout autre degré, et le calcul des corrections de volume se fait, ici encore, avec une très-grande facilité.

C'est donc aux liquides volatils que s'applique la courbe des dilatations dont il est question dans ce paragraphe. Déterminée avec soin, et pour chaque liquide en particulier, elle constitue un caractère spécifique, dont l'importance ne saurait être méconnue.

Le moyen de tracer cette courbe est simple. On commence par figurer deux lignes droites AB, AC (fig. 93), formant un angle droit l'une avec l'autre, et ayant un même point d'origine en A. Sur l'une de ces lignes, la ligne horizontale, on marque des degrés équidistants qui expriment l'accroissement régulier de la température (1). Sur l'autre, la ligne verticale, on inscrit une succession de chiffres également équidistants, qui représentent des dix-millièmes du volume à 0°.

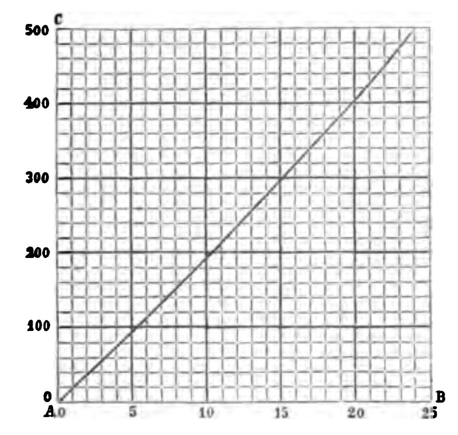


FIG. 93. — Échelle à double entrée pour courbe de dilatation.

Lorsqu'on a les données d'une expérience, c'est-à-dire la température à laquelle s'est faite l'observation, et l'accroissement de volume que le liquide a subi, on choisit sur la ligne horizontale le chiffre qui exprime la première donnée, et sur la ligne verticale, le chiffre qui se rapporte à la seconde. On suit le prolongement de ces deux lignes, et l'on marque un trait au point où elles se rencontrent. On en fait autant pour chaque expérience successive ; et, en

(1) Le nombre de degrés varie selon l'intervalle thermométrique que la courbe doit embrasser. Les deux limites, en deçà et au delà desquelles elle ne peut s'étendre sont les deux points qui correspondent au changement d'état, c'est-à-dire le point de congélation et le point d'ébullition du liquide soumis à l'essai.

réunissant ensuite tous les traits obtenus, on obtient le tracé qui représente la courbe des dilatations.

La figure ci-dessus s'applique à l'acide cyanhydrique pour des températures comprises entre 0° et 25°. Les augmentations de volume ont été mesurées avec soin par M. Bussy et par moi, au moyen de la méthode des densités (1).

On voit à la simple inspection de la figure :

1° Que l'acide cyanhydrique, qui est un des liquides les plus volatils que l'on connaisse, puisqu'il bout à 26°,5, est aussi un de ceux qui se dilatent le plus par la chaleur. La dilatation qu'il éprouve pour un intervalle de 25 degrés est exprimé par 0,052, c'est-à-dire par $\frac{1}{20}$ environ du volume total qu'il occupait à 0°. Parmi les nombreux liquides sur lesquels a opéré M. Pierre, il n'en est aucun qui ait présenté un coefficient de dilatation aussi élevé.

2° Que le coefficient de dilatation s'accroît d'une manière très-marquée avec la température. On voit, en effet, que le tracé des accroissements de volume, qui devrait être rectiligne, si la dilatation était régulière, se relève de plus en plus vers la verticale, à mesure que la température devient plus élevée.

SEIZIÈME MANIPULATION

Déterminer le point de fusion d'une substance donnée, particulièrement d'une substance grasse, cireuse ou résineuse. Déterminer la température d'ébullition d'un liquide volatil.

Lorsqu'on élève graduellement la température d'un corps solide, il arrive un moment où il change d'état et devient liquide. On dit

(1) Voici les nombres qui représentent les volumes spécifiques de l'acide cyanhydrique anhydre dans onze conditions de température différentes :

à 0°	1.0000	à 14°	1.0274
2°	1.0036	17°	1.0339
4°	1.0073	20°	1.0398
6°	1.0111	23°	1.0474
8°	1.0150	25°	1.0524
11°	1.0209		

alors qu'il fond, et le degré indiqué par le thermomètre au moment où ce changement d'état s'accomplit est ce qu'on appelle le *point de fusion* ou la *température de fusion* de la substance examinée.

De même, lorsqu'on abaisse progressivement la température d'un corps liquide ou liquéfié par la chaleur, il arrive un moment où il change d'état et devient solide : le degré indiqué par le thermomètre au moment où s'opère ce nouveau changement d'état est ce qu'on appelle le *point de solidification* ou le *point de congélation* du liquide observé.

Lois de la fusion et de la solidification.— 1° Le point de fusion varie d'une substance à l'autre; mais il est toujours le même pour le même corps (1) ;

2° Pendant tout le temps que s'accomplit le changement d'état, la température reste constante et égale à celle du point de fusion (2).

Les mêmes lois s'appliquent au point de solidification des liquides. On reconnaît, en effet, qu'il varie d'une substance à l'autre, qu'il est toujours le même pour le même corps, et que la température demeure constante pendant tout le temps que dure le changement d'état.

Difficulté que présente la détermination du point de fusion.— Il semble, de prime abord, que rien ne soit plus simple que de déterminer le point de fusion ou le point de solidification d'une substance donnée. Et pourtant, il n'est peut-être aucune détermination qui présente plus de difficulté, lorsqu'on veut l'établir d'une manière exacte. Il suffit de consulter les ouvrages de physique et de chimie pour voir jusqu'à quel point peuvent différer les résultats obtenus sur une même matière. Le point de fusion de la cire

(1) La pression, que l'on a longtemps considérée comme étant sans influence sur le point de fusion, agit, en réalité, dans une certaine mesure, tantôt pour l'élever, tantôt pour l'abaisser. Mais l'influence qu'elle exerce est toujours si faible qu'on peut la négliger dans les expériences ordinaires, sans compromettre sensiblement l'exactitude du résultat obtenu.

(2) La chaleur reçue du foyer est exclusivement employée à déterminer le changement d'état. Elle accomplit donc un travail moléculaire qui la transforme en mouvement, et l'anéantit comme chaleur. Ce n'est que quand ce travail moléculaire est accompli, qu'elle reprend son caractère ordinaire, et particulièrement son action sur le thermomètre.

jaune s'y trouve exprimé, tantôt par 62°, tantôt par 63°, 64°, 66° et même 69°.

Deux raisons principales expliquent ces différences :

1° Le passage de l'état solide à l'état liquide ne se fait pas toujours d'une manière nette et tranchée. Il existe un grand nombre de substances qui, avant d'arriver à l'état de liquides parfaits, passent par une série de consistances intermédiaires, qu'on est convenu d'appeler l'*état pâteux*. Le verre, la cire, la plupart des corps gras et résineux, sont dans ce cas. Pour eux, le changement d'état ne se fait jamais que d'une façon lente, incertaine, irrégulière ; et le thermomètre, au lieu de demeurer stationnaire pendant tout le temps qu'il s'effectue, varie, au contraire, dans une étendue plus ou moins grande. D'après cela, le phénomène qu'il s'agit d'apprécier n'étant plus circonscrit dans des limites étroites et nettement définies, il devient très-difficile de distinguer, parmi tous les degrés thermométriques qu'il embrasse, celui que l'on doit prendre comme exprimant le véritable point de fusion.

2° Lorsqu'on veut déterminer le point de fusion d'une substance en cherchant le degré du thermomètre auquel elle se solidifie, quand elle a été préalablement fondue, on éprouve une difficulté d'un autre genre, mais tout aussi embarrassante. L'état liquide est caractérisé par une force d'inertie qui varie d'intensité selon la nature propre des matières que l'on examine, mais qui fait qu'elles descendent presque toujours au-dessous du terme où la solidification devrait normalement s'accomplir (1).

La différence, souvent considérable, qui existe entre deux points qui devraient théoriquement se confondre, montre combien il importe, lorsqu'on a déterminé une température de fusion, d'indiquer d'une manière précise si elle exprime le passage de l'état so-

(1) Théoriquement, la température à laquelle un corps solide entre en fusion devrait être exactement la même que celle à laquelle, une fois fondu, il revient à son premier état. Ce n'est pas ce que montre l'expérience. Une masse liquide, abandonnée à elle-même, en petite quantité, en dehors de toute agitation mécanique, peut se refroidir bien au-dessous de son point de fusion, sans prendre l'état solide. Ce phénomène, désigné sous le nom de *surfusion*, s'observe si fréquemment dans la congélation des liquides, qu'on peut presque le regarder comme une conséquence normale et nécessaire de l'inertie qui leur est propre. Il est très-marqué dans certaines circonstances. Ainsi l'acide acétique cristallisable fond à + 16° ; une fois fondu, il ne se solidifie qu'à près de 0°. De même la glace fond à 0° ; et l'eau qui provient de cette fusion peut descendre jusqu'à — 10° sans repasser à l'état de glace.

lide à l'état liquide, ou le retour de l'état liquide à l'état solide. Cette distinction est particulièrement utile à établir, lorsqu'il s'agit de matières grasses ou résineuses, comme celles qui sont comprises dans l'énoncé de cette manipulation.

Mesure de la température de fusion. — Cette détermination peut être obtenue par deux procédés, soit qu'on soumette le corps solide à l'action de la chaleur, et qu'on observe directement la température de fusion, soit qu'on soumette au refroidissement le corps solide préalablement fondu, et qu'on observe le degré du thermomètre auquel a lieu la congélation.

§ 1. — Fusion directe du corps solide.

On prend un petit tube à gaz, *t* (fig. 94), et on l'effile en pointe fermée à son extrémité. On prend, d'autre part, un thermomètre très-sensible, T, marquant les dixièmes de degré; puis les deux pièces sont engagées dans un même bouchon que l'on adapte au col d'un grand ballon rempli d'eau. Un bec de gaz permet de chauffer ce ballon, et d'élever la température de l'eau d'une manière lente et insensible.



Fig. 94. — Appareil pour la détermination du point de fusion.

Ces dispositions étant prises, on introduit dans le tube une petite quantité de la matière solide dont on veut prendre le point de fusion. Elle tombe à la partie inférieure, sans toutefois pénétrer dans la partie conique effilée. L'eau du ballon étant amenée d'abord à une température inférieure de quelques degrés au point présumé de la fusion, et le système du tube et du thermomètre étant plongé dans cette espèce de bain-marie, comme le représente le dessin, on élève très-lentement la température en surveillant avec soin la

partie conique du tube. Aussitôt que la substance commence à fondre, on en est immédiatement averti par l'apparence particulière qu'elle prend en s'étalant sur la paroi courbe du verre. On note alors le degré indiqué par le thermomètre : ce degré exprime le point de fusion de la matière essayée.

M. Rudorff (*Journal de Physique*, I, 264) a indiqué le procédé suivant comme étant celui qui donne le meilleur résultat : On prend un thermomètre très-exact et très-sensible; et, après avoir recouvert son réservoir d'une légère couche du corps à essayer, on le plonge dans l'eau que l'on chauffe lentement et progressivement. Bientôt le corps fond et se détache : on note le degré indiqué par le thermomètre au moment précis où le phénomène se manifeste; et, comme il a une certaine durée, on prend comme température de fusion la moyenne entre les températures initiale et finale.

§ 2. — Solidification du corps préalablement fondu.

Principe. — Quand un corps liquide ou liquéfié par la chaleur est soumis à un refroidissement lent et régulier, sa température s'abaisse elle-même d'une façon progressive et régulière, aussi longtemps que l'état physique ne subit aucune modification. Mais dès que le plus petit changement survient, dès que la masse liquide commence à se solidifier, la marche du thermomètre se trouve à l'instant même troublée. Si cette solidification a lieu au terme où elle doit régulièrement se produire, le décroissement de la température cesse, et le thermomètre devient stationnaire pendant tout le temps qu'elle s'accomplit. Si elle n'a lieu qu'au-dessous du terme où elle aurait dû normalement se manifester, on observe alors une élévation de température, et le thermomètre remonte au point où elle aurait eu lieu, si l'inertie ne lui avait pas fait dépasser son terme ordinaire.

Description de l'appareil. — L'appareil le plus convenable pour ces sortes d'expériences comprend deux parties essentielles, savoir : un tube qui doit renfermer la matière préalablement fondue, et une enceinte où cette matière doit se refroidir et se solidifier.

1° Le tube, destiné à contenir la matière, a la forme représentée

par la figure 95. C'est un tube de verre un peu plus étroit dans la partie haute que dans la partie basse. La partie inférieure forme la capacité ou le réservoir du tube. La partie supérieure forme une sorte de col dans lequel on peut engager la tige d'un thermomètre très-sensible, marquant les dixièmes de degré. La capacité totale du tube ne doit pas excéder 10 centimètres cubes.

2° L'enceinte de refroidissement (fig. 96) comprend trois espaces cylindriques et concentriques ainsi formés : 1° au centre, l'espace A, formant une capacité remplie d'air, au milieu de laquelle doit être suspendu le tube *v* contenant la substance fondue et le thermomètre ; 2° une seconde capacité BB, enveloppant la première, et remplie d'eau à la température ambiante (1); 3° un troisième espace CC, enveloppant les deux autres, et protégeant l'eau contre les influences thermométriques extérieures.



Fig. 95. — Petit vase pour apprécier la température de solidification.

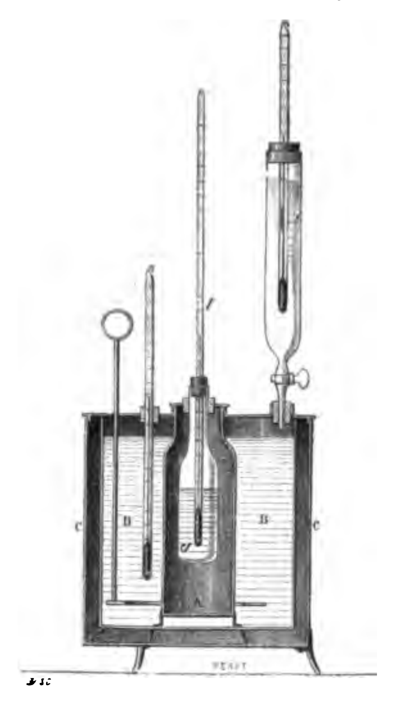


Fig. 96. — Appareil complet pour la température de solidification.

Mode opératoire. — 1° Après avoir fait fondre 5 ou 6 grammes de la matière (cire, graisse ou résine) qu'il s'agit de soumettre

(1) Nous admettons, ce qui est en effet le cas ordinaire, que cette température es de beaucoup inférieure au point de fusion de la substance soumise à l'essai.

à l'essai, on l'introduit dans le tube *v*. On adapte à son col le thermomètre *t*, dont le réservoir doit plonger au milieu même de la masse; puis on chauffe légèrement le tube, de manière à porter la température de la substance à 20 degrés environ au-dessus du point présumé de sa fusion.

2° L'enceinte à refroidissement étant convenablement préparée, on ajuste sur le col du cylindre à air A, le tube *v* contenant la masse fondue et le thermomètre *t*. On maintient constante la température de l'eau contenue dans l'espace BB (1), et l'on surveille avec soin la marche décroissante du thermomètre *t*, en notant, toutes les minutes et même toutes les demi-minutes, le degré indiqué sur son échelle.

Tant que cette marche décroissante suit une progression régulière, on peut être assuré que la matière se refroidit simplement, *sans changement d'état*. Mais dès qu'un trouble survient dans le refroidissement, dès que la température, au lieu de décroître, comme elle l'avait fait jusque-là, devient tout à coup stationnaire, ou même s'élève de quelques degrés par les raisons qui ont été indiquées plus haut, on peut être certain que ce phénomène coïncide avec un commencement de solidification de la matière refroidie. Pour connaître le degré réel auquel la solidification s'effectue, il suffit de lire celui qu'indique le thermomètre quand il devient stationnaire, ou celui auquel il remonte lorsque, par suite de l'inertie, la solidification n'a commencé à se produire qu'au-dessous du terme normal (2).

En opérant ainsi, et en combinant les indications fournies par les deux procédés qui viennent d'être décrits, on arrive, pour le point de fusion réel, à un chiffre que l'on peut considérer comme assez voisin de la vérité.

Cas où le changement d'état est vague et mal déterminé. — Il est une remarque essentielle qui doit être présentée à l'égard du

(1) C'est dans ce but qu'on a joint au bain-marie BB, comme le montre la figure : 1° un agitateur qui permet d'en mêler toutes les couches; 2° un thermomètre qui indique à tout instant sa température; 3° un entonnoir cylindrique à robinet, qui donne le moyen d'y faire couler de l'eau froide, et de maintenir constant le degré indiqué par le thermomètre.

(2) On pourra consulter avec fruit les indications fournies à ce sujet par M. Bouis, dans une note intitulée : *Observations sur la fusion et la solidification* (*Annales de physique et de chimie*, 3e série, XLIV, 152).

point de solidification. Le procédé qui vient d'être décrit prévoit le cas où la substance essayée conserve l'état liquide au-dessous du terme normal de sa congélation; mais elle ne prévoit pas celui où le changement d'état ne se fait que par des gradations lentes et insensibles, comme cela a lieu pour la plupart des matières grasses ou résineuses. Si l'on observe, en pareil cas, la marche du thermomètre pendant que le changement d'état s'accomplit, on la trouve anormale et saccadée, ce qui tient d'abord à ce que le passage à l'état solide est vague et mal déterminé, et ensuite à ce que, la matière étant très-peu conductrice, la chaleur qui résulte du changement d'état se trouve toujours très-mal répartie. En notant, minute par minute, les degrés marqués par le thermomètre, on obtient une courbe très-irrégulière, qui tantôt s'élève et tantôt s'abaisse entre deux limites d'ailleurs très-étendues. Il devient alors très-difficile d'arriver à une détermination exacte, surtout si la matière essayée ne commence à se solidifier qu'à un degré de beaucoup inférieur à celui qui représente le point de fusion fourni directement par le premier procédé (1). La seule donnée que l'on puisse obtenir repose sur un calcul dont les éléments sont toujours plus ou moins incertains. Connaissant par le chronomètre, le temps que la substance met à se solidifier complétement, c'est-à-dire le temps pendant lequel la marche du thermomètre est anormale et saccadée; connaissant, d'un autre côté, le décroissement régulier que la température éprouve à partir du moment où, la matière étant complétement solidifiée, le changement d'état n'intervient plus comme cause perturbatrice, on peut calculer le degré auquel le thermomètre se serait élevé, si le passage à l'état solide avait eu lieu dans des conditions nettes et normales. Mais la température de fusion, ainsi calculée, présente toujours plus ou moins d'incertitude.

Dans l'opinion de M. Rudorff (*Journal de Physique*, I, 264), si le corps observé a une composition bien définie, comme l'acide stéarique, la cire, etc.., la température de la solidification est sensiblement la même que celle de la fusion. C'est la température à

(1) Parmi les corps gras, le beurre de cacao est un des plus remarquables par la persistance avec laquelle, une fois fondu, il conserve l'état liquide. On a beau l'agiter, y projeter un fragment de beurre de cacao solide, rien ne peut déterminer sa solidification, bien que sa température soit souvent de 10, de 15 et même de 20 degrés au-dessous du point de fusion. Puis tout à coup, et sans qu'on puisse en expliquer la cause, le changement d'état s'opère, le beurre se solidifie, et la température s'élève.

laquelle le thermomètre reste stationnaire pendant quelque temps, quand on laisse refroidir le corps fondu. Mais si le corps se compose de diverses substances mélangées, comme cela a lieu pour les corps gras naturels, il arrive le plus souvent que le thermomètre descend rapidement, reste stationnaire, puis remonte à la solidification partielle. Ce dernier maximum est seul constant; le premier point d'arrêt, au contraire, est très-variable.

M. Rudorff a vu que des mélanges artificiels de paraffine et d'acide stéarique présentaient, dans leur solidification, les mêmes phénomènes que les corps gras naturels.

Importance du point de fusion. — La détermination du point de fusion constitue, dans un très-grand nombre de cas, une donnée d'une grande importance pour établir la nature ou le degré de pureté de certaines matières premières ou de certains médicaments. Il suffit de jeter les yeux sur le tableau des points de fusion pour reconnaître tout le parti qu'il est possible d'en tirer. Voici quelques exemples :

Le *Beurre de Cacao* fond à 30°, tandis que les matières qu'on y mêle souvent, telles que le suif ou la cire, fondent à un degré beaucoup plus élevé. On peut donc juger de son état d'impureté d'après le retard qu'il éprouve dans son point de fusion.

Il en est de même du *Beurre de Muscade* qui fond à 31°. Les falsifications qu'on lui fait subir, soit en le privant de son huile volatile, soit en y mêlant de la cire jaune ou du suif, ont pour effet d'en élever le point de fusion et de rendre ainsi la fraude manifeste.

L'*Ambre gris* fond vers 100°, quand il est pur. Est-il falsifié par de la cire ou par des résines odorantes, son point de fusion se trouve avancé, et il l'est, d'ailleurs, d'autant plus que la proportion de substance ajoutée est plus considérable.

A son tour la cire a un point de fusion exprimé, quand elle est pure, par 63° pour la cire jaune, et par 65° pour la cire blanche. Si, comme cela a été souvent constaté, elle se trouve falsifiée par l'addition d'une certaine quantité de suif, elle fond à une température notablement plus basse. L'observation exacte de cette température indique la proportion de suif qui a été frauduleusement ajoutée.

Le *Blanc de Baleine* est quelquefois fraudé par de la cire, du suif, des matières grasses de natures diverses. Il en résulte tantôt une élévation, tantôt un abaissement du point de fusion normal qui est de 49°.

Le *Camphre ordinaire* fond à 175°; et il se distingue, par ce caractère, du camphre artificiel qui fond à 150° seulement.

Diverses résines, telles que le baume de Tolu, la résine de Scammonée, la résine de Jalap, peuvent être également reconnues par le point de fusion qui est spécifique et caractéristique pour chacune d'elles.

Les *Alcaloïdes*, dont il est si important de pouvoir apprécier la pureté, fondent à des degrés divers suivant leur nature; et la détermination, d'ailleurs si facile, de leur point de fusion, ajoute un caractère d'une grande valeur à ceux que la chimie indique pour établir entre eux des distinctions nettes et certaines.

On pourrait multiplier ces exemples et montrer que le point de congélation des liquides peut être tout aussi utile à déterminer que le point de fusion des solides.

On a observé que l'huile d'amandes douces, parfaitement pure, se congèle à — 12°. Supposons, comme cela arrive souvent, que l'huile soumise à l'essai contienne en mélange de l'huile blanche, de l'huile d'arachide, etc..., son point de congélation se trouvera élevé par ce seul fait, et la différence donnera, jusqu'à un certain point, la mesure de la proportion d'huile étrangère ajoutée.

Température d'ébullition des liquides. Définition théorique. — On entend par température d'ébullition ou par point d'ébullition d'un liquide, la température à laquelle il est nécessaire de porter ce liquide, pour que la force élastique de sa vapeur fasse équilibre à la pression qu'elle supporte.

On peut donc concevoir, pour un même liquide, autant de points d'ébullition distincts que l'on peut concevoir de pressions différentes. Mais lorsqu'on parle de la température d'ébullition d'un liquide, sans désigner la pression à laquelle elle se rapporte, on sous-entend toujours qu'il s'agit de la pression normale 760^{mm}.

Définition expérimentale. — Quant à la définition expérimentale du point d'ébullition des liquides, elle consiste dans un mouvement tumultueux qui s'excite dans toute l'étendue de leur

masse, et dont la cause est le dégagement des bulles de vapeur qui se sont formées en abondance au fond du vase qui les renferme.

Lois de l'ébullition. — Sans vouloir nous étendre sur le phénomène de l'ébullition des liquides, nous rappellerons ici les trois lois suivantes, qui s'y rapportent :

1° Dans les mêmes conditions de pression, l'ébullition se fait à une température constante et déterminée pour chaque liquide. Il résulte de cette loi, qui est analogue à celle de la fusion, que la température d'ébullition constitue, pour chaque liquide, un caractère spécifique que l'on peut mettre à profit d'une manière très-utile pour en établir la nature.

2° Pendant tout le temps que dure l'ébullition, la température reste constante (1). La conséquence de cette seconde loi est que la température d'un liquide ne peut jamais s'élever au delà de son point d'ébullition. Aussi, lorsqu'un vase de plomb, d'étain ou de tout autre métal très-fusible contient de l'eau, on peut le placer impunément sur le feu sans qu'il fonde, sa température, comme celle de l'eau, n'excédant pas le point d'ébullition de ce liquide, c'est-à-dire 100° (2).

3° Quand un liquide est en ébullition, la tension de sa vapeur fait équilibre à la pression extérieure qu'il supporte. Cette loi, que nous avons déjà énoncée, permet de déterminer très-facilement la température d'ébullition d'un liquide. Il est à remarquer, toutefois, que cette température varie dans une masse liquide, suivant la profondeur des couches que l'on considère. La théorie indique et l'expérience démontre que les couches superficielles sont réellement les seules pour lesquelles la tension de vapeur soit rigoureusement égale à la pression atmosphérique indiquée par le baromètre (3).

Détermination du point d'ébullition d'un liquide. — Trois procédés peuvent être appliqués à la détermination du point d'é-

(1) Toute la chaleur reçue du foyer est exclusivement appliquée à effectuer le travail nécessaire pour convertir le liquide en vapeur. C'est donc encore une transformation de force ; c'est de la chaleur qui se change en mouvement.

(2) Ces effets, qui paraissent singuliers de primo abord, tiennent aussi à ce que les métaux étant en général très-bons conducteurs de la chaleur, partagent immédiatement avec l'eau celle que le foyer leur fournit d'une manière successive et continue.

(3) Cette différence de température dans les diverses couches d'un liquide en ébulli-

bullition des liquides. Tous trois reposent sur les lois dont nous venons de reproduire l'énoncé :

Premier procédé. — L'appareil dont on fait usage est celui qui a été imaginé par Dalton pour mesurer la force élastique de la vapeur d'eau entre 0° et 100°. Il se compose (fig. 97) de deux tubes barométriques *bb'*, destinés à donner, le premier, la pression atmosphérique extérieure, le second, la tension que possède la vapeur du liquide examiné dans les conditions de l'expérience. Les deux tubes plongent dans une chaudière pleine de mercure que l'on peut chauffer lentement et graduellement. Un manchon de verre M les enveloppe l'un et l'autre : il est rempli d'eau qui déprime le niveau du mercure à l'intérieur du manchon, et qui s'échauffe peu à peu par l'intermédiaire de ce liquide. Un agitateur permet d'en mêler exactement toutes les couches, et un thermomètre très-sensible *t* en donne à tout instant la température. Pour apprécier la hauteur des colonnes mercurielles dans les tubes, on se sert d'une règle verticale *r*, qui a été disposée à cet effet. Elle est graduée en millimètres dans toute son étendue, à partir de l'extrémité inférieure, qui forme le zéro de la graduation ; et elle est munie de deux petits curseurs horizontaux qui peuvent glisser à frottement doux le long de sa tige, et que

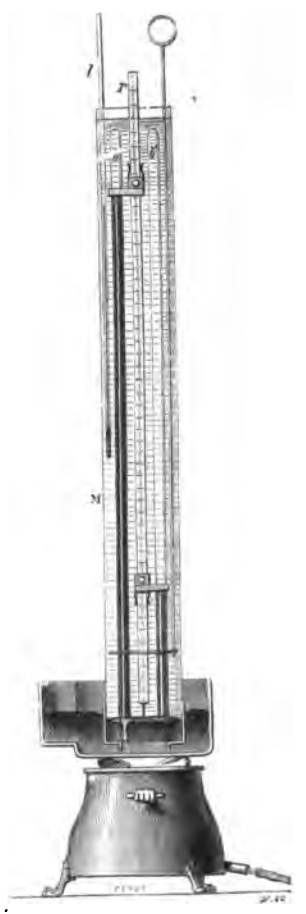


Fig. 97. — Appareil de Dalton pour la mesure des tensions de vapeur.

tion est une conséquence même de l'énoncé de la loi. La vapeur qui s'échappe du fond du vase doit être à une température plus élevée que celle qui s'échappe de la surface du liquide, puisqu'il faut que sa tension fasse équilibre, non-seulement au poids de l'atmosphère, mais à celui de la colonne liquide plus ou moins profonde au-dessous de laquelle elle se trouve située.

l'on peut amener en coïncidence avec le niveau du mercure dans chacun des deux tubes.

Mode opératoire. Les deux tubes étant, à l'origine, remplis de mercure et renversés sur le mercure, on introduit dans l'un d'eux, le tube *b'*, une petite quantité du liquide volatil sur lequel doit porter l'opération. En pénétrant dans la chambre barométrique, il se vaporise instantanément, et sa vapeur prend le maximum de tension qui lui appartient pour la température à laquelle elle se trouve. On fixe le système des tubes dans une position verticale ; on l'entoure du manchon que l'on remplit d'eau, et l'on chauffe peu à peu en ayant soin d'agiter pour rendre la température uniforme. La force élastique de la vapeur augmente insensiblement ; elle déprime de plus en plus la colonne barométrique, et il arrive un moment où le niveau du mercure est exactement le même, à l'intérieur du tube *b'*, et à l'extérieur du manchon M.



Fig. 98 et 99. — Mesure du point d'ébullition, par égalité de force élastique entre la vapeur et l'air.

A ce terme, on a $f = H$; et, d'après la définition que nous avons donnée plus haut, la température pour laquelle cette égalité est obtenue est précisément celle qui exprime le point d'ébullition du liquide.

Deuxième procédé. — Le principe sur lequel repose le second procédé est le suivant : La force élastique de la vapeur émise par un liquide en ébullition est égale à la pression qui s'exerce à sa surface. Les figures 98 et 99 réalisent l'application de ce principe.

Un tube recourbé *abc* (fig. 98) ayant la forme d'un petit tube de Mariotte, contient d'abord du mercure jusqu'au sommet de sa branche fermée *c*. On fait ensuite passer dans cette branche une

(*) Fig. 98. Petit tube de Mariotte contenant le liquide à éprouver. — Fig. 99. Bain-marie à température croissante pour chauffer graduellement le liquide.

petite quantité du liquide à éprouver, et celui-ci vient se placer dans la partie haute du tube, formant une couche représentée en *co*.

D'un autre côté, on dispose sur un fourneau à gaz un gros ballon rempli d'eau (fig. 99), et l'on plonge dans ce ballon le tube *abc* préparé comme il vient d'être dit. Un thermomètre fixé au même bouchon que celui qui suspend le tube, indique à tout instant la température de l'eau.

Les choses étant en cet état, on chauffe légèrement et graduellement le ballon, jusqu'à ce que la vapeur formée ait acquis une tension égale à celle de l'atmosphère ambiante, c'est-à-dire jusqu'à ce que les deux surfaces libres du mercure soient disposées sur un même plan parfaitement horizontal *nn* (1). La température indiquée par le thermomètre, au moment même où ce résultat est atteint, exprime, comme précédemment, le point d'ébullition du liquide soumis à l'expérience. On trouve ainsi que la température du ballon doit être portée à 26°,5 pour l'acide cyanhydrique, à 35°,5 pour l'éther, à 48° pour le sufure de carbone, à 60°,8 pour le chloroforme, à 78°,4 pour l'alcool.

Troisième procédé. — Le troisième procédé est celui que les chimistes suivent le plus habituellement dans leurs laboratoires. Il consiste en une simple distillation pratiquée dans les conditions les plus propres à faire connaître exactement la température que possède le liquide, au moment où son ébullition a lieu d'une façon régulière et constante.

L'appareil employé est une cornue tubulée *c* (fig. 100), au col de laquelle on adapte un ballon récipient, destiné à la condensation des vapeurs. On introduit dans cette cornue le liquide à expérimenter, et l'on fait plonger dans ses couches superficielles le réservoir d'un thermomètre très-sensible dont la tige est fixée au bouchon de la tubulure.

La cornue étant disposée au-dessus d'un bec de gaz, on chauffe

(1) Il faut, pour que le résultat soit exact, que la quantité du liquide introduit soit un peu plus grande que celle qui est nécessaire à la saturation de l'espace correspondant à l'égalité des niveaux. Sans cette condition, la tension de la vapeur serait inférieure à la tension maxima propre à la température de l'ébullition. Quant à la pression additionnelle que cette petite couche de liquide exerce au-dessus du mercure, elle est si faible qu'on peut la négliger sans erreur sensible.

peu à peu le liquide qu'elle renferme. Le thermomètre monte graduellement jusqu'à un certain terme auquel il s'arrête et demeure fixe. Cet état stationnaire indique que le phénomène de l'ébullition est dans son plein, et il suffit alors de noter le degré pour connaître la température d'ébullition du liquide soumis à l'essai (1).

Il est facile de voir que le résultat qu'on obtient ainsi est soumis à deux causes d'erreur :

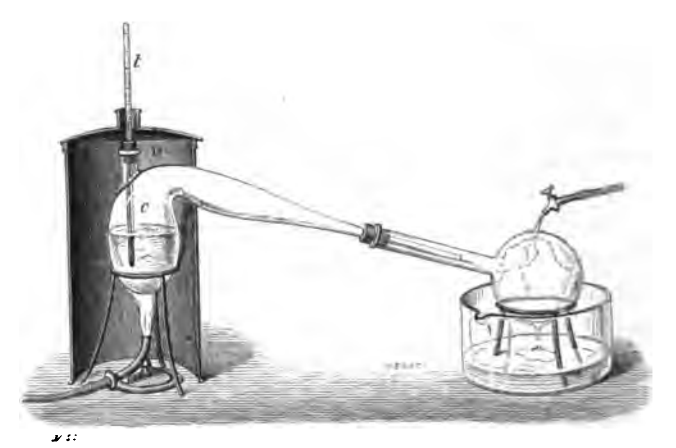


FIG. 100. — Appareil pour la détermination directe de la température d'ébullition.

1° La température d'ébullition est plus ou moins élevée, suivant que l'instrument plonge plus ou moins profondément dans le liquide. On pourrait, il est vrai, faire plonger le réservoir du thermomètre dans la vapeur qui s'échappe du liquide en ébullition.

(1) Nous supposons ici que le liquide dont il s'agit est un liquide homogène, c'est-à-dire inaltérable à l'ébullition. S'il en était autrement, si le liquide était formé de parties dissemblables ou inégalement volatiles, sa composition se modifiant sans cesse par le seul effet de l'ébullition, le thermomètre, au lieu de rester stationnaire, indiquerait une température progressivement croissante.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution saline ordinaire, l'eau seule se vaporise, le sel reste. Deux effets se produisent donc tout d'abord, la concentration de la liqueur et l'élévation progressive de la température. En continuant à chauffer, il arrive un moment où la liqueur atteint son maximum de concentration, elle est dite *saturée*. A partir de ce terme, l'eau continuant toujours à se vaporiser, le sel qu'elle tenait dissous se dépose ; en sorte que deux nouveaux effets succèdent aux premiers : 1° permanence dans le degré de concentration de la liqueur ; 2° état stationnaire du thermomètre qui indique une température constante et invariable.

comme nous avons vu que cela se pratique, lorsqu'il s'agit de déterminer le point 100° des thermomètres. Mais, dans la disposition actuelle, la vapeur se trouve refroidie par l'air qui frappe en permanence la voûte de la cornue; elle est donc toujours au-dessous de la température qu'elle devrait avoir normalement; et l'erreur qui proviendrait de cette cause serait certainement plus considérable que celle qui résulte du petit accroissement de pression déterminé par la couche liquide dans laquelle plonge le thermomètre.

2° Une portion souvent considérable de la tige du thermomètre fait saillie au dehors de la cornue, et ne participe pas à la température que possède la vapeur du liquide en ébullition. C'est pour remédier, autant que possible, à cette seconde cause d'erreur que l'on entoure la cornue d'un cylindre en tôle surmonté d'un dôme D, comme le montre la figure. La tige du thermomètre, qui glisse à frottement doux dans le bouchon de la cornue, passe par la tubulure de ce dôme, et se trouve ainsi protégée contre l'action directe de l'air froid. Au moment de lire le degré auquel correspond l'ébullition du liquide, on soulève la tige du thermomètre jusqu'à amener le niveau de sa liqueur à 1 ou 2 millimètres seulement au-dessus de l'ouverture du dôme.

Quoique les deux causes d'erreur qui viennent d'être signalées agissent en sens contraire et tendent par conséquent à se compenser l'une par l'autre, on doit reconnaître que la compensation n'est jamais exacte, et que, si la détermination ainsi obtenue peut suffire dans la plupart des cas, on ne peut la considérer comme suffisante dans les recherches qui exigent une certaine précision.

Importance du point d'ébullition. — Le point d'ébullition des liquides, ou plus généralement des substances volatiles, constitue un caractère spécifique d'une très-grande valeur.

1° Comme il n'y a pas deux corps qui aient le même point d'ébullition, la détermination exacte de celui-ci suffit pour établir, entre les diverses substances, des différences caractéristiques et tranchées.

2° La fixité absolue de la température d'ébullition est un carac-

tère précieux pour juger de la pureté et de l'homogénéité d'un liquide (1).

3° Étant donné un mélange de deux liquides qui se dissolvent en toutes proportions sans se combiner chimiquement, si ces deux liquides ont des points d'ébullition notablement différents, il suffit de déterminer celui qui appartient à leur mélange (2) pour connaître les proportions dans lesquelles ils ont été mêlés.

4° La mesure du point d'ébullition des liquides a acquis, dans ces derniers temps, une très-grande importance en chimie organique, par suite des relations que M. Kopp a signalées, pour certains composés, entre leurs points d'ébullition, les formules de leurs équivalents, leurs densités de vapeur et les fonctions chimiques qu'ils remplissent. Par exemple, en ce qui touche les alcools ou leurs dérivés, on a fait les observations suivantes :

A. Si deux corps sont doués d'une fonction chimique semblable, et si leurs formules ne diffèrent que par C^2H^2 ou par un multiple de C^2H^2, leurs points d'ébullition présentent entre eux une différence de 20° environ. Exemples :

Acides.	Formules.	Points d'ébullition.
Formique......	$C^2H^2O^4$.................	100°
Acétique.......	$C^2H^2O^4 + C^2H^2$..........	120°
Propionique....	$C^2H^2O^4 + 2\ (C^2H^2)$.......	140°
Butyrique......	$C^2H^2O^4 + 3\ (C^2H^2)$.......	160°
Valérianique...	$C^2H^2O^4 + 4\ (C^2H^2)$.......	175°

B. Le point d'ébullition d'un acide est situé à 42 degrés environ

(1) Il est des cas, cependant, où la constance du point d'ébullition peut appartenir, en réalité, à un mélange complexe. En mêlant 91 parties de sulfure de carbone et 9 parties d'alcool, on obtient un liquide hétérogène qui bout à 43°,5 et qui conserve cette température pendant tout le temps que dure son ébullition. En pareil cas, les deux vapeurs se formant dans la proportion même où se trouvent mêlés les deux liquides, l'ébullition ne modifie en aucune manière la nature du mélange, et celui-ci se comporte, à l'égard du thermomètre, comme se comporterait un liquide absolument homogène.

(2) Il est vrai que, dans un pareil mélange, le thermomètre ne présente jamais l'état stationnaire qu'on observe avec les liquides homogènes; mais le degré auquel on a coutume de s'arrêter est celui qu'indique le thermomètre lorsque le mélange entre en ébullition. On peut d'ailleurs, dans ces sortes d'essais, employer avec avantage une disposition d'appareil qui a été imaginée par M. Malligand, et que nous aurons occasion de signaler lorsque nous parlerons de la détermination de la richesse alcoolique des vins.

au-dessus du point d'ébullition de l'alcool correspondant : Exemples :

Substances.	Formules.	Points d'ébullition.
Alcool ordinaire	$C^4H^6O^2$	78°
Acide acétique	$C^4H^4O^4$	120°
Alcool amylique	$C^{10}H^{12}O^2$	132°
Acide valérianique	$C^{10}H^{10}O^4$	175°

C. Le point d'ébullition d'un éther est situé à 85 degrés environ au-dessous du point d'ébullition de l'acide qui se représente par la même formule. Exemple :

Substances.	Formules.	Points d'ébullition.
Éther acétique	$C^8H^8O^4$	74°
Acide butyrique	$C^8H^8O^4$	160°

D. En général, pour des corps analogues, les différences entre les points d'ébullition sont à peu près proportionnelles aux différences des équivalents. Exemples :

Substances.	Formules.	Différence dans le poids de l'équivalent.	Différence dans le point d'ébullition.
Alcool ordinaire	$C^4H^6O^2$	28	42
Éther ordinaire	$C^8H^{10}O^2$		
Alcool allylique	$C^6H^6O^2$	28	41
Éther allyl-éthylique	$C^{10}H^{10}O^2$		

E. L'expérience ayant montré que, dans les composés analogues, la densité de vapeur est en proportion directe avec le poids de leur équivalent, on est amené à conclure que la densité de vapeur et le point d'ébullition varient dans le même sens, et conformément à la condensation plus ou moins grande des principes carbonés.

Ces relations, et d'autres encore qu'il serait trop long d'énumérer, mettent en évidence l'intérêt que la chimie organique trouve aujourd'hui dans la détermination exacte du point d'ébullition des liquides.

DIX-SEPTIÈME MANIPULATION

Opérer la congélation d'un kilogramme d'eau à l'aide de l'appareil de M. Carré.

La glace n'est pas seulement utile pour rafraîchir en été les boissons de toutes sortes; elle constitue aussi une des ressources les plus précieuses dont la thérapeutique puisse disposer pour produire les effets de la médication sédative. Le froid auquel elle donne lieu est employé avec succès dans les cas d'inflammation ou d'hémorrhagie, dans les méningites, dans les fièvres typhoïdes à forme cérébrale, etc. Il est donc nécessaire que le pharmacien soit toujours en mesure de fournir de la glace, en été comme en hiver, dans les villes pourvues de glacières, comme dans les localités privées de ressources; et, à défaut de glace naturelle, il est nécessaire qu'il puisse fournir de la glace fabriquée artificiellement.

Plusieurs procédés ont été imaginés dans ce but. Celui qui fait l'objet de la manipulation actuelle repose sur l'emploi de l'appareil imaginé par M. Carré.

Principe de l'appareil. — Lorsqu'un liquide s'évapore, il absorbe de la chaleur et produit du froid. Cette absorption de chaleur, ou cette production de froid est la conséquence nécessaire du changement d'état. Elle est d'autant plus marquée que le liquide est plus volatil, et que sa chaleur latente de vaporisation est plus considérable (1).

Le *gaz ammoniac*, lorsqu'il a été liquéfié par la pression, con-

(1) Par *chaleur latente de vaporisation*, on entend la quantité de chaleur qu'un liquide volatil prend sous l'unité de poids pour se convertir en vapeur, *sans changer de température*.

Lorsque le travail de la vaporisation s'effectue *spontanément*, c'est-à-dire en dehors de l'action d'un foyer, il consomme une quantité de chaleur sensible qui est prise au liquide non vaporisé et aux corps voisins. C'est la quantité de chaleur ainsi consommée qui représente la *production de froid*, et elle est nécessairement proportionnelle au travail effectué, ou, ce qui est la même chose, à la quantité de vapeur produite. On peut s'en convaincre en entourant de mousseline la boule d'un thermomètre, et en versant sur cette mousseline des liquides de volatilité très-différente, tels que *l'eau*, *l'alcool*, *le sulfure de carbone*, *l'éther*, etc... Il est facile de reconnaître que les abaissements de température sont eux-mêmes très-différents, et que le refroidissement que subit le thermomètre est en rapport avec la volatilité du liquide versé sur sa boule.

stitue un liquide extrêmement volatil, et dont la chaleur latente de vaporisation est très-grande. Si donc on force une certaine quantité de ce gaz à se comprimer dans un petit espace, et à se liquéfier lui-même par la pression de sa propre atmosphère, le liquide provenant de cette condensation sera susceptible de produire beaucoup de froid en se vaporisant ; et, si l'on entoure d'eau le récipient dans lequel s'opère la vaporisation, le froid produit pourra devenir assez intense pour déterminer la congélation de ce liquide. On aura ainsi réalisé la fabrication artificielle de la glace.

Description de l'appareil. — L'appareil de M. Carré (fig. 101)

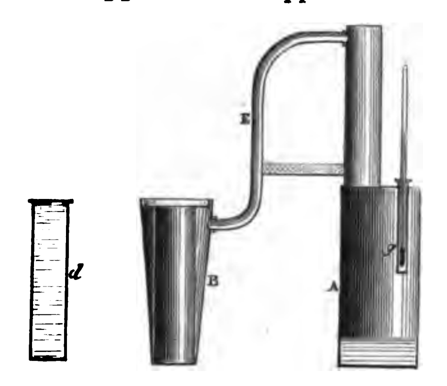


FIG. 101. — Appareil de M. Carré pour la fabrication de la glace.

est un appareil distillatoire en fer forgé, complétement fermé de toute part. Il se compose de deux pièces essentielles, une chaudière A, et un congélateur B, reliées entre elles par un tube de communication E. Avant la fermeture de l'appareil, la chaudière a été remplie aux trois quarts d'une solution aqueuse de gaz ammoniac très-concentrée, marquant 0,88 au densimètre (1). En *g* se trouve un tube cylindrique, également en fer forgé, faisant saillie à l'intérieur de la chaudière, mais ne permettant aucune communication de cette chaudière avec l'air extérieur. Ce tube cylindrique est destiné, comme le montre la figure, à recevoir un thermomètre qui doit servir de guide dans l'opération.

(1) A la température de + 20°, et à la pression de 760mm, un volume d'eau dissout 654 volumes de gaz ammoniac. On peut calculer, d'après cela, que le liquide introduit dans la chaudière contient environ le tiers de son poids (31 pour 100) de gaz ammoniac en dissolution.

Le congélateur B, qui est parfaitement clos comme la chaudière, a une forme conique et annulaire, c'est-à-dire qu'il laisse en son milieu un espace cylindrique vide dans lequel peut s'adapter exactement un vase métallique à parois minces représenté en *d*. C'est dans ce vase que l'on place l'eau qu'il s'agit de congeler. Dans l'appareil employé, ce cylindre a une capacité de plus d'un litre, et permet de congeler un kilogramme d'eau.

L'espace annulaire dans lequel la condensation du gaz ammoniac s'effectue présente une série de petits godets dont l'objet est de multiplier les contacts du liquide avec les parois métalliques, et d'augmenter ainsi le refroidissement qu'il leur fait éprouver au moment de son évaporation.

Lorsqu'on chauffe la solution contenue dans la chaudière, le gaz ammoniac qu'elle renferme se dégage peu à peu du sein de l'eau, traverse le tube de communication, et se rend dans le récipient où il s'accumule, se comprime et se liquéfie (1).

Si l'on vient ensuite à refroidir la chaudière au lieu de la chauffer, il s'opère une distillation en sens inverse : le gaz liquéfié dans le congélateur se volatilise et retourne dans la chaudière où il se dissout de nouveau, grâce au refroidissement que l'eau a subi, et qui lui a rendu son pouvoir dissolvant primitif.

La large tubulure qui surmonte la chaudière A, présente à l'intérieur une disposition particulière qui n'est pas visible dans la figure, et qui comprend deux soupapes. L'une de ces soupapes, s'ouvrant de la chaudière vers le congélateur, permet au gaz de cheminer dans cette direction ; la seconde, s'ouvrant en sens inverse, permet au gaz liquéfié de revenir dans la chaudière, quand celle-ci se trouve refroidie. C'est en se volatilisant ainsi dans la seconde phase de l'opération que le liquide condensé produit assez de froid pour congeler l'eau placée dans le cylindre *d*.

On voit que la solution ammoniacale peut servir indéfiniment. L'appareil n'exige, d'ailleurs, que du feu et de l'eau : il est toujours

(1) A la température de + 10°, il suffit d'une pression de 6 atmosphères 1/2 pour que le gaz ammoniac se liquéfie. Supposons que le congélateur soit à + 10° et que sa capacité soit d'un litre, il suffira que 6 lit. 1/2 de gaz ammoniac s'y trouvent condensés pour que la liquéfaction ait lieu. Or, d'après ce qui a été dit plus haut, le liquide introduit dans la chaudière contient près de 2000 litres de gaz qui restent dissous à la température ordinaire, mais qui se dégagent progressivement, à mesure que la température s'élève.

prêt à fonctionner, et une seconde opération peut succéder à la première, sans qu'aucun préparatif ou aucun soin particulier soit nécessaire à son nouveau fonctionnement.

Mode opératoire. — 1° Placer l'appareil dans une position telle que le congélateur occupe la partie haute, et le maintenir dans cette position pendant dix minutes. Cette manœuvre a pour but de faire passer dans la chaudière le peu de liquide ou de solution qui pourrait se trouver dans le congélateur. Il faut, en effet, qu'avant chaque opération, le congélateur soit vide et sec.

2° Introduire la chaudière dans un fourneau (fig. 102), et plon-

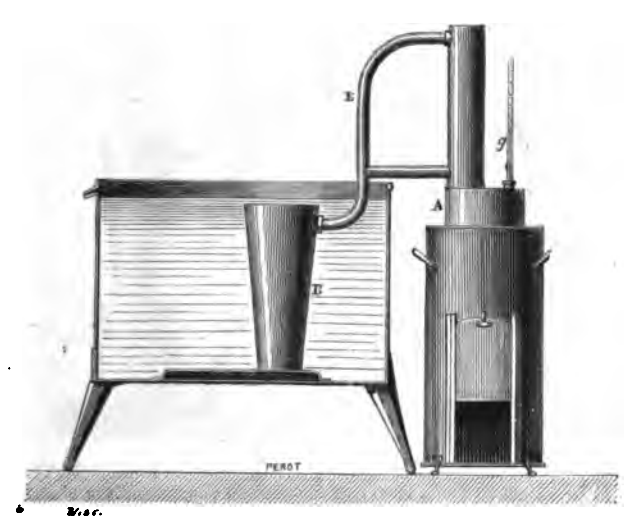


FIG. 102. — Appareil de M. Carré, au moment où l'on chauffe la chaudière

ger le congélateur dans un baquet rempli d'eau froide, de manière que le niveau de celle-ci s'élève à 2 ou 3 centimètres au-dessus de son sommet.

3° Verser un peu d'huile dans la cavité tubulaire qui se trouve à la partie supérieure de la chaudière, et placer dans cette cavité le thermomètre spécial (1).

(1) Le thermomètre spécial dont il s'agit ici, au lieu d'être gradué le long de sa tige, présente seulement trois repères particuliers :

Une flèche correspondant à . . . . + 130°

4° Chauffer modérément la chaudière au moyen du charbon de bois, jusqu'à ce que le mercure du thermomètre ait atteint la hauteur marquée par une flèche, laquelle correspond à 130° (1). Cette opération exige environ une heure.

5° Dès que la température a atteint + 130°, enlever la chaudière du feu, et la transporter dans le baquet, de manière qu'elle plonge dans l'eau jusqu'aux trois quarts seulement de sa hauteur (fig. 103). Le congélateur se trouvant alors en dehors du baquet,

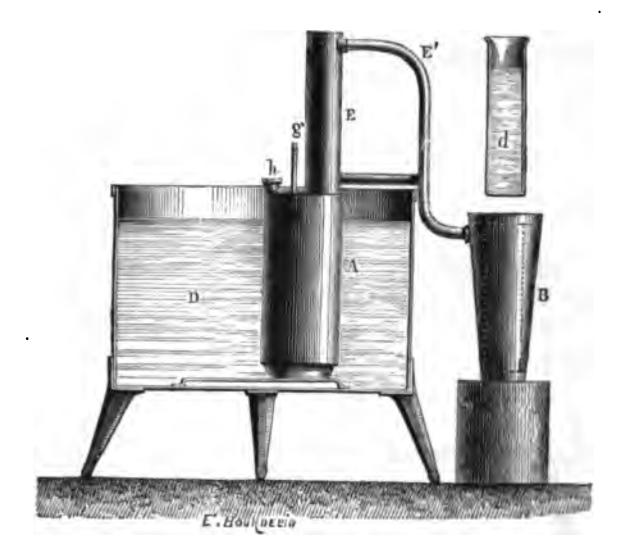


FIG. 103.— Appareil de M. Carré, au moment où l'on refroidit la chaudière.

boucher la partie inférieure de sa tubulure centrale ; introduire dans celle-ci le cylindre *d* contenant l'eau qu'il s'agit de congeler, et remplir avec de l'alcool l'espace annulaire qui reste libre entre

Un premier trait au-dessus de la flèche, correspondant à. . + 140°
Un second trait au-dessus de la flèche, correspondant à. . + 150°

Il est essentiel de s'assurer que la tubulure dans laquelle on introduit ce thermomètre renferme toujours de l'huile.

(1) La température de + 130°, indiquée pour le chauffage de l'appareil, est suffisante lorsque l'eau du baquet est à la température ordinaire de + 12°. Si cette eau était plus chaude, il faudrait pousser plus loin le chauffage pour obtenir une congélation complète. L'eau du baquet étant à + 25°, il faut chauffer à environ + 150°.

les deux parois concentriques (1). Envelopper enfin le congélateur d'une enveloppe en laine bien sèche (2).

L'opération marche alors d'elle-même, et l'eau du cylindre se refroidit de plus en plus : au bout d'une heure, elle est entièrement gelée.

6° Pour détacher la glace, il suffit de plonger le cylindre, pendant quelques instants, dans l'eau du baquet. La glace fond au contact de la paroi, et, en renversant le cylindre, on obtient un bloc solide et très-consistant.

Procédé et appareil de M. Edmond Carré. — On voit, d'après le détail opératoire que nous venons d'exposer, qu'il faut deux heures pour obtenir un kilogramme de glace. C'est là un inconvénient réel. M. Edmond Carré, frère du précédent, a imaginé une disposition nouvelle, qui permet de congeler un kilogramme d'eau en quelques minutes. La glace est fabriquée par évaporation dans le vide. C'est en quelque sorte l'application en grand de l'ancienne expérience de Leslie.

L'appareil (fig. 104) se compose d'une pompe pneumatique P, construite à très-bas prix, mais permettant néanmoins de faire le vide d'une manière assez parfaite pour ne laisser dans l'appareil qu'une pression d'un millimètre. L'acide sulfurique, destiné à absorber la vapeur d'eau, à mesure qu'elle se forme, est contenu dans un réservoir en plomb allié d'antimoine que l'acide sulfurique n'attaque pas à la température ordinaire. Ce réservoir A, qui est, d'ailleurs, hermétiquement clos, communique à l'une de ses extrémités avec la carafe C dans laquelle est l'eau que l'on veut congeler. Un robinet R, adapté au tube T qui relie les deux pièces l'une à l'autre, permet ou intercepte la communication avec l'air extérieur. A l'autre extrémité, le réservoir porte un tube TT' qui le fait communiquer avec la pompe P. On manœuvre celle-ci au moyen du

(1) On comprend la nécessité d'introduire un liquide entre la paroi du congélateur et le cylindre, le contact n'étant assuré qu'à cette condition. Mais il faut que ce liquide ne puisse se congeler par le froid ; car il en résulterait une adhérence très-difficile à surmonter. C'est pour cette raison que l'on choisit l'alcool de préférence à l'eau.

(2) La laine agit ici comme mauvais conducteur de la chaleur. Elle s'oppose à ce que l'air extérieur participe à l'abaissement de température, et elle concentre ainsi sur le cylindre et sur l'eau qu'il renferme tout le froid que détermine la vaporisation brusque de l'ammoniaque liquéfiée.

levier L; et, en même temps qu'on fait le vide dans l'appareil, une tige *t*, fixée au levier, fait mouvoir un agitateur placé dans l'acide. De cette façon, la surface de celui-ci est constamment renouvelée, l'absorption se fait régulièrement, et l'eau de la carafe est congelée en très-peu de temps.

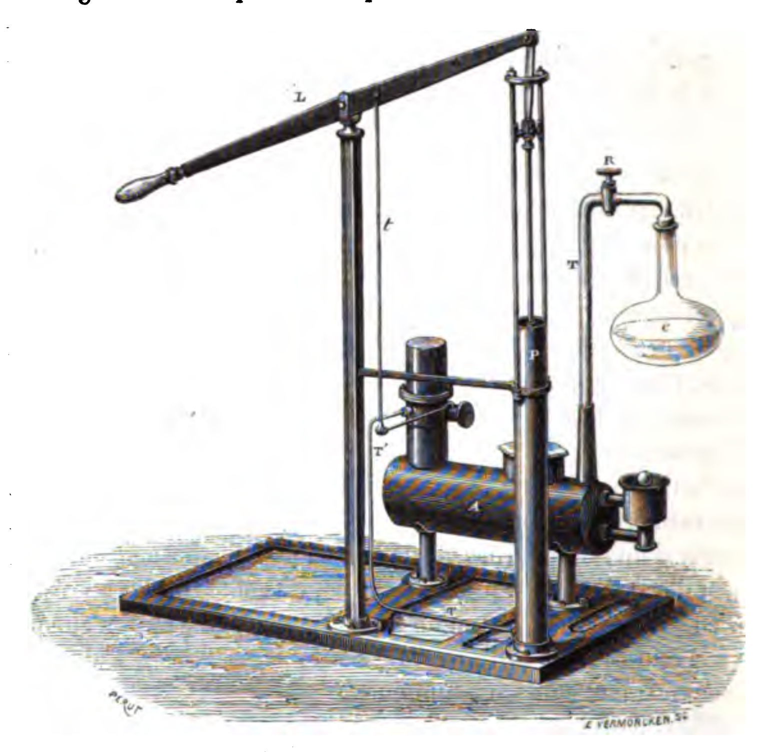


FIG 104. — Appareil de M. Edmond Carré, pour la fabrication de la glace.

A ce point de vue, le nouvel appareil de M. Edmond Carré présente un avantage incomparable sur celui qui est plus anciennement connu, et que nous avons précédemment décrit. Mais il a lui-même ses inconvénients :

1° Il exige l'emploi de l'acide sulfurique, dont le maniement n'est pas sans danger. Et comme cet acide s'affaiblit de plus en plus par le fait même des vapeurs qu'il absorbe, il est nécessaire de le renouveler fréquemment, si l'on veut que la congélation de l'eau se fasse toujours avec la même rapidité ;

2° L'appareil comporte un mécanisme assez compliqué : un robinet qui doit tenir très-bien le vide; de nombreuses jointures qui doivent être exactement mastiquées; un piston dont le jeu doit toujours être parfaitement libre et parfaitement hermétique. Ces diverses pièces sont, sans doute, très-bien établies dans l'appareil de M. Edmond Carré; mais elles sont sujettes à dérangement, et c'est là un inconvénient assez grave dans les petites localités où l'on manque des ressources nécessaires pour y remédier.

Procédé des mélanges réfrigérants. — On a souvent recours, pour préparer la glace artificiellement, à de simples mélanges auxquels on a donné le nom de *mélanges réfrigérants.* La cause qui, dans ces mélanges, détermine la production du froid, est encore le *changement d'état physique;* mais ce n'est plus l'évaporation brusque d'un liquide; c'est la liquéfaction instantanée d'un solide.

Toutes les fois qu'un corps passe de l'état solide à l'état liquide, il absorbe une certaine quantité de chaleur, qui est nécessaire pour accomplir le travail mécanique de la fusion. Si cette fusion s'opère en dehors d'une cause calorifique directe, la chaleur qu'elle nécessite est empruntée au milieu même dans lequel elle s'effectue; de sorte que ce milieu subit un refroidissement plus ou moins marqué.

Les mélanges réfrigérants sont très-nombreux; mais ils peuvent se ranger sous trois chefs distincts, que nous allons caractériser par trois exemples :

I. Le nitrate d'ammoniaque, AzH^3HO,AzO^5, est un sel blanc, solide, parfaitement cristallisé, très-soluble dans l'eau. Lorsqu'on met en contact 100 grammes de nitrate d'ammoniaque finement pulvérisé avec 100 grammes d'eau distillée, et qu'on agite le mélange, le sel fond presque immédiatement, et la température de la solution s'abaisse de 26° environ au-dessous de la température ambiante. Si l'expérience se fait par une température moyenne de $+15°$, le thermomètre descend à $-11°$.

Dans ce premier exemple, qui est le plus simple de tous ceux qui se rapportent aux mélanges réfrigérants, l'extrême division du sel dans l'eau a pour cause l'action dissolvante du liquide, c'est-à-dire une affinité dont l'effet ordinaire est de produire de la chaleur.

Mais le sel ne peut obéir à cette affinité sans changer d'état physique ; et, comme la chaleur qu'elle développe est tout à fait insuffisante pour accomplir le travail mécanique qui correspond à ce changement d'état, le sel emprunte au mélange lui-même le complément de chaleur nécessaire. L'abaissement de température, qui est le résultat final de la dissolution du nitrate d'ammoniaque, tient donc à ce qu'une certaine quantité de chaleur a été empruntée au mélange et transformée en *travail mécanique de fusion*.

II. Lorsqu'on prend 800 grammes de sulfate de soude cristallisé, $NaOSO^3,10HO$, et qu'après les avoir finement pulvérisés, on les mêle à 500 grammes d'acide chlorhydrique concentré, on voit le sel fondre très-rapidement, et le thermomètre, plongé dans le mélange s'abaisser de 27° au-dessous de sa température initiale.

Ici l'eau simple n'est pas suffisante pour déterminer la fusion prompte du sel : il faut un acide énergique. Et comme cet acide se borne à provoquer le changement d'état du sulfate de soude, sans entraîner sa décomposition, il n'y a que peu de chaleur développée par l'affinité chimique ; tandis qu'au contraire il y a beaucoup de froid produit par le phénomène physique de la liquéfaction du sel.

On peut remarquer, en outre : 1° Que le sulfate de soude cristallisé contient plus de la moitté de son poids d'eau de cristallisation ; 2° Que cette eau, qui est à l'état solide dans le sel primitif, se retrouve à l'état liquide dans le sel fondu ; 3° Que l'eau étant, de tous les corps connus, celui qui exige le plus de chaleur, sous le même poids, pour passer de l'état solide à l'état liquide, elle doit contribuer, par cela même, et pour une très-forte part, à l'abaissement de température qui s'observe dans ce second mélange.

III. Lorsqu'on mêle ensemble deux parties de glace pilée et une partie de sel marin, on voit les deux corps prendre l'un et l'autre l'état liquide, et le résultat de cette double liquéfaction est un abaissement de température considérable : le thermomètre, plongé dans le mélange, descend jusqu'à 20° au-dessous de zéro.

On remarquera que, dans ce troisième exemple, le phénomène est double. La cause primordiale qui détermine ce phénomène est l'affinité de l'eau liquide pour le sel marin. Mais, comme l'eau est

introduite à l'état solide dans le mélange, son affinité dissolvante ne peut s'exercer qu'autant qu'elle commence par prendre l'état liquide, et ce premier effet de la liquéfaction de la glace est l'absorption d'une quantité de chaleur considérable. Le second effet résulte de la liquéfaction du sel lui-même, et il s'ajoute au premier pour augmenter l'abaissement de la température. En somme, le travail mécanique qui correspond à la fusion est double dans ce mélange ; car il s'applique à la fois à la glace et au sel marin.

Les trois mélanges que nous venons de citer sont les plus connus, et ce sont en général ceux que l'on emploie dans les appareils ordinaires, tels que la *Glacière des Familles*, la *Glacière Goubaud*, la *Glacière à bascule*, etc... Pour congeler l'eau par la méthode des mélanges réfrigérants, il suffit de plonger dans l'un de ces mélanges un vase à parois minces et conductrices autant que possible, contenant l'eau qu'il s'agit de congeler. L'opération se fait très-vite et avec une grande facilité. Ici, l'inconvénient réside dans le prix des mélanges et dans la difficulté qu'on éprouve à régénérer leurs éléments pour une opération ultérieure.

Malle Glacière de M. Toselli. — Dans ces derniers temps, M. Toselli a imaginé une disposition d'appareil qui permet d'obtenir en cinq minutes un bloc de glace de 500 grammes.

La source de froid est le nitrate d'ammoniaque que l'on fait dissoudre dans l'eau, et l'appareil diffère peu de la glacière des familles. Ce qu'il y a de réellement nouveau dans la malle glacière de M. Toselli, c'est la disposition particulière du récipient à glace. Ce récipient comprend cinq tubes de diamètres différents dans lesquels on place l'eau qui doit prendre l'état solide. Les diamètres de ces tubes sont tellement calculés que, quand une couche solide s'est formée sur la paroi interne de chacun d'eux, les blocs de glace qu'on en retire forment des cylindres creux pouvant s'introduire les uns dans les autres, et constituer ainsi un bloc unique et plein, qui se maintient solide pendant très-longtemps.

Les inconvénients du procédé Toselli sont les mêmes que ceux qui résultent de l'emploi des mélanges réfrigérants.

DIX-HUITIÈME MANIPULATION

Déterminer la richesse alcoolique d'un vin à l'aide des appareils de Gay-Lussac et de Salleron. Effectuer la même détermination au moyen des procédés très-divers qui ont été imaginés pour le même objét.

La détermination de la richesse alcoolique des vins est une des questions les plus importantes que le pharmacien puisse se proposer. On l'évalue ordinairement en centièmes de leur volume; et quand on dit qu'un vin contient 10 pour 100 d'alcool, cela signifie qu'un litre de vin contient 1 décilitre ou 100 centimètres cubes d'alcool.

Principe de la distillation. — Si le vin n'était constitué que par un simple mélange d'alcool et d'eau, rien ne serait plus simple que d'obtenir l'évaluation de sa richesse alcoolique; il suffirait de porter sa température à 15 degrés et d'y plonger un alcoomètre centésimal gradué comme il a été dit dans la sixième manipulation; le degré marqué sur la tige au point d'affleurement serait l'expression réelle et directe de la richesse alcoolique cherchée.

Mais le vin est un liquide complexe. Indépendamment de l'eau et de l'alcool, il renferme du tartrate acide de potasse, du tartrate de chaux, une matière extractive, du tannin, des acides tartrique, succinique, œnanthique et acétique, de la glycérine, des matières colorantes jaune et bleue, une matière végéto-animale, une huile particulière qui lui donne son arome, enfin du sel marin, du sulfate de potasse. Ces divers principes modifient nécessairement la densité du vin, et altèrent, par cela même, le sens des indications alcoométriques. Pour rendre à celles-ci leur signification réelle, il faut amener le vin à ne plus être qu'un mélange d'alcool et d'eau : c'est à quoi l'on parvient au moyen de la *distillation*.

Lorsqu'on distille du vin avec ménagement en évitant avec soin toute projection de liquide, tout entraînement mécanique des principes fixes, on observe que le produit distillé ne renferme sensiblement que de l'alcool et de l'eau. On observe en outre que, pour les vins de richesse moyenne, tels que ceux de Bordeaux ou de

Bourgogne, la totalité de l'alcool passe dans le premier tiers du produit distillé ; tandis que, pour les vins très-riches, tels que ceux de Madère ou de Malaga, il faut pousser la distillation jusqu'à moitié pour être sûr de ne point laisser d'alcool dans le résidu.

Appareil de Gay-Lussac. — La distillation du vin peut s'effectuer facilement à l'aide d'un appareil distillatoire employé et perfectionné par Gay-Lussac. Cet appareil (fig. 105) comprend trois pièces essentielles : 1° une chaudière A dans laquelle se forment les vapeurs; 2° un tube C par lequel elles se dégagent; 3° un serpentin D dans lequel elles se condensent.



FIG 105. — Alambic de Gay-Lussac pour l'essai des vins.

Le tube de communication C fait partie intégrante du serpentin D, et il se relie à la chaudière par une pièce cylindrique E qui emboîte et recouvre à frottement une autre pièce cylindrique dépendant de la chaudière. La jointure hermétique de ces deux pièces est assurée par une petite quantité d'eau que l'on verse dans la rigole saillante R. Quant à la tubulure *t*, elle permet d'introduire le vin dans la chaudière, sans qu'on soit obligé de démonter l'appareil.

Mode opératoire. — 1° Ajuster exactement toutes les parties de l'appareil. Les trois pieds à vis qui supportent le seau réfrigérant donnent le moyen de le placer à hauteur convenable.

2° Mesurer 300 centimètres cubes (1) du vin à essayer, au moyen de l'éprouvette graduée qui figure à droite du dessin. Introduire ce liquide dans la chaudière A, et fermer hermétiquement le tube *t* par lequel s'est faite cette introduction. Remplir d'eau froide le seau réfrigérant dans lequel tournoie le serpentin, et déposer au-dessous de son orifice inférieur une éprouvette jaugée V, contenant 100 centimètres cubes jusqu'au trait qu'elle porte à sa partie supérieure.

3° Chauffer doucement la chaudière à l'aide d'une lampe à alcool, en évitant avec soin toute projection de liquide (2). Refroidir le tube de communication par un filet continu d'eau froide, et renouveler également l'eau du réfrigérant, si cela est nécessaire. Cela se fait d'ailleurs facilement, au moyen de l'entonnoir G, qui conduit l'eau froide au fond du réfrigérant, et qui renvoie l'eau chaude par le tube *a* auquel on adapte un caoutchouc. Continuer ainsi la distillation jusqu'à ce que le niveau du liquide distillé ait atteint le trait 100 dans l'éprouvette V.

4° La distillation étant achevée, entourer l'éprouvette V d'eau à 15 degrés. Plonger l'alcoomètre centésimal dans le produit distillé qu'elle renferme, et noter le degré qui correspond au point d'affleurement. Ce degré, divisé par 3, indique la richesse alcoolique du vin mis en expérience (3).

Détails d'une expérience pratiquée sur un échantillon de vin, à l'aide de l'appareil distillatoire de Gay-Lussac.

Soient :

Volume du vin mis en expérience.............	300cc
Produit distillé recueilli......................	100cc
Degré alcoométrique du produit distillé...	26°
Température au moment de l'observation..	19°

(1) S'il s'agissait d'un vin très-riche, contenant au delà de 15 pour 100 d'alcool, il faudrait n'en introduire que 200 cent. cub. dans la chaudière.

(2) Cette projection se reconnaîtrait de suite à la coloration rosée du produit distillé.

(3) Tout l'alcool que renfermaient les 300 cent. cub. de vin se trouvant concentré dans les 100 cent. cub. de produit distillé, la richesse de celui-ci devient nécessairement triple de celle du vin essayé; et c'est pour cela qu'il faut diviser par 3 l'indication fournie par l'alcoomètre centésimal.

Le tableau des corrections, placé à la fin de cet ouvrage, indique que le degré 26° à + 19°, correspond au degré 24°6 à + 15°.

D'après cela, la richesse alcoolique du vin est :

$$x = \frac{24°,6}{3} = 8°,2.$$

Le vin essayé contient donc 8.2 pour 100 d'alcool, ce qui veut dire, dans le langage de l'alcoomètre centésimal, qu'à la température de + 15°, pour laquelle l'instrument a été gradué, 100 cent. cub. du vin examiné contiennent 8cc,2 d'alcool absolu, ou, ce qui est la même chose, que le vin dont il est question renferme 82 centimètres cubes d'alcool absolu par litre.

Appareil de M. Salleron. — M. Salleron, dans le but de rendre la distillation du vin plus facile et moins longue, a imaginé un appareil (fig. 106) de petite dimension, très-portatif, qui exige beau-



Fig. 106. — Petit appareil de M. Salleron pour l'essai des vins

coup moins de liquide, et par conséquent aussi beaucoup moins d'eau réfrigérante. Cet instrument, par la facilité de son emploi et la rapidité de ses indications, est aujourd'hui adopté par les octrois des grandes villes et par un grand nombre de commerçants.

Le principe de l'opération est, d'ailleurs, exactement le même que celui de l'opération précédente ; l'appareil seul diffère en quelques points. La chaudière est remplacée par un petit ballon de verre B, de 200 centimètres cubes environ (1). A l'ouverture E de

(1) Le ballon de verre offre cet avantage qu'il permet de voir le liquide intérieur, et de régler la flamme de la lampe à alcool, de manière à obtenir une ébullition lente et modérée.

ce ballon, se trouve adapté un tube en caoutchouc D, qui le relie avec le serpentin C, et qui donne beaucoup de flexibilité à l'appareil. L'éprouvette L, qui présente deux traits de jauge, 1 et 1/2, est disposée de manière à pouvoir admettre tout à la fois dans son intérieur un thermomètre et un alcoomètre centésimal. Ces pièces, comme les précédentes, sont de très-petite dimension.

Mode opératoire. — 1° Remplir l'éprouvette jusqu'au trait de jauge supérieur *a* avec le vin qu'il s'agit d'essayer. Introduire ce vin dans le petit ballon de verre; ajuster hermétiquement les pièces de l'appareil, et, après avoir rincé et égoutté l'éprouvette jaugée qui a servi à mesurer le vin, la disposer immédiatement au-dessous de l'orifice du serpentin;

2° Chauffer le ballon au moyen d'une lampe à alcool A, en employant toutes les précautions usitées en pareil cas. Continuer la distillation jusqu'à ce que le niveau du produit distillé parvienne au trait 1/2 (1);

3° Ajouter au produit distillé la quantité d'eau nécessaire pour compléter un volume égal à celui du vin mis en expérience, et déterminer, à l'aide de l'alcoomètre centésimal, les proportions relatives d'alcool et d'eau contenues dans ce mélange. Le degré de l'alcoomètre exprime en centièmes la richesse alcoolique du vin.

Toutefois, les degrés inscrits sur la tige de l'alcoomètre se rapportant à la température de + 15, il y a une correction à faire, lorsque la température est différente. On se sert, pour cela, d'une table à double entrée, qui a été établie par Gay-Lussac, et que nous avons reproduite à la fin de cet ouvrage : sur la ligne horizontale se trouvent les températures ; sur la ligne verticale se trouvent les degrés alcoométriques. On choisit sur ces deux lignes les indications fournies par l'expérience, et le degré réel se trouve au point d'intersection de leur prolongement.

Procédés directs dans lesquels la distillation n'est pas jugée nécessaire. — Les procédés que nous venons d'exposer exigent, l'un et l'autre, la distillation préalable du vin; et, bien que cette opéra-

(1) Le liquide alcoolique qui passe à la distillation entraîne toujours une petite quantité de la poussière blanche qui recouvre le caoutchouc vulcanisé. Le produit distillé en devient moins transparent; mais son titre alcoométrique n'en reçoit aucune atteinte.

tion ait été rendue aussi pratique que possible dans le petit appareil de M. Salleron, on a cherché à s'en affranchir en employant des procédés fondés sur d'autres principes, et dans lesquels la distillation n'est pas jugée nécessaire. Nous citerons en particulier : l'*ébullioscope de M. Brossard-Vidal*, l'*ébullioscope de M. Conati, modifié par M. Malligand;* le *dilatomètre de M. Silbermann;* l'*œnomètre de MM. Limousin et Berquier;* le *compte-gouttes de M. Salleron* et celui *de M. Duclaux.*

Ébullioscope de M. Brossard-Vidal. — Le procédé de l'ébullioscope est fondé sur la différence qui existe dans le point d'ébullition des liquides alcooliques suivant la proportion d'alcool qu'ils renferment. L'eau pure bout à 100°, sous la pression normale; l'alcool absolu bout à 78°,4, sous la même pression. Un mélange d'eau et d'alcool bout à une température intermédiaire, d'autant plus voisine de 100° qu'il est plus aqueux, d'autant plus voisine de 78,°4 qu'il est plus alcoolique.

Les vins, quoique ayant une nature complexe, se comportent à cet égard, comme de simples mélanges d'alcool et d'eau; car on a observé que leur température d'ébullition est à peu près indépendante de la nature et de la proportion des matériaux fixes qui s'y trouvent contenus (1). La question se réduit donc à prendre avec exactitude le point d'ébullition du liquide dont on veut connaître la richesse alcoolique.

Le premier appareil fondé sur ce principe a été imaginé par M. Brossard-Vidal. Il porte le nom d'*Ébullioscope à cadran.* Il se compose d'un large tube thermométrique en verre, ouvert à sa partie supérieure, et rempli de mercure jusqu'à une petite distance de son extrémité. Sur le mercure repose un petit flotteur, attaché par un fil qui s'enroule sur une poulie, et que l'on maintient tendu à l'aide d'un contre-poids. Au centre de la poulie se trouve une aiguille qui parcourt les divisions d'un cadran, et qui marche dans un sens ou dans l'autre, suivant que le niveau du mercure s'élève ou s'abaisse dans le tube.

Le thermomètre étant successivement plongé dans l'alcool ab-

(1) C'est cette circonstance qui donne de l'intérêt au procédé de l'ébullioscope; car, si ce procédé exigeait, comme celui de l'alcoomètre, une distillation préalable du vin, il n'offrirait aucune espèce d'avantage, l'opération étant plus longue et le résultat moins exact.

solu, dans l'eau distillée et dans des mélanges en proportions connues de ces deux liquides, on note le point où s'arrête l'aiguille pour chacun des cas examinés, et on a ainsi une échelle de graduation à l'aide de laquelle on peut déterminer, à un ou deux centièmes près, la richesse alcoolique des vins soumis à l'essai.

Ébullioscope de M. Conati. — L'ébullioscope de M. Conati n'est autre chose qu'un thermomètre alcoométrique (fig. 107). Il comprend :

1° Un fourneau F, en laiton, auquel est fixée une capsule en cuivre rouge que l'on chauffe au moyen d'une lampe à alcool L. L'ouverture de cette capsule est en *c;* mais elle est masquée, dans la figure, par une tablette métallique servant à la fois de support au thermomètre et de couvercle à la capsule.



FIG. 107. — Ébullioscope de M. Conati.

2° Un thermomètre à mercure très-sensible dont le réservoir plonge dans le liquide de la capsule, et dont la tige fait saillie en *t*. Ce thermomètre mesure seulement les températures élevées comprises entre + 78° et + 100° (1). Les divisions sont tracées sur une échelle métallique *bb'*, mobile le long du tube de verre (2). En haut de cette échelle, se trouve le degré alcoométrique 0° correspondant au point d'ébullition de l'eau pure; à la partie inférieure se trouve le degré alcoométrique 100° correspondant à l'ébullition de l'alcool absolu. Les divisions intermédiaires expriment les centièmes d'alcool contenus dans le liquide qu'on analyse. Cette graduation est, d'ailleurs, établie

(1) A la température ordinaire, le niveau du mercure se trouve dans le réservoir et non sur la tige. Cette circonstance fait que, si l'air n'a pas été complétement expulsé de l'appareil, la colonne mercurielle est souvent divisée, et que ce n'est qu'avec beaucoup de peine qu'on parvient à rétablir son uniformité.

(2) La pression atmosphérique influant, comme on sait, sur le point d'ébullition des liquides, il importe d'en tenir compte en rendant l'échelle mobile. Cette mobilité de l'échelle fait qu'on n'a pas à s'inquiéter de la pression au moment de l'expérience. On ramène simplement le zéro de l'échelle en coïncidence avec le niveau du mercure dans le thermomètre, quand le réservoir de celui-ci plonge dans l'eau distillée en ébullition. On admet, sans erreur sensible, que les divers degrés tracés sur l'échelle conservent leurs rapports, quelle que soit la pression.

comme celle de l'alcoomètre centésimal, en formant des mélanges d'alcool et d'eau en proportions connues.

Mode opératoire. — 1° Régler d'abord l'instrument, en mettant de l'eau distillée dans la capsule, la portant à l'ébullition, et faisant marcher l'échelle du thermomètre, jusqu'à ce que son zéro soit en coïncidence parfaite avec le niveau du mercure.

2° Remplacer alors l'eau de la capsule par le vin qu'il s'agit d'essayer, et le chauffer graduellement jusqu'à l'ébullition, en ayant soin de noter le point le plus bas auquel correspond le niveau du mercure, au moment même où l'ébullition a lieu.

Le chiffre de l'échelle qui se trouve en regard de ce point exprime la proportion en centièmes de l'alcool contenu dans le vin.

Appareil de M. Malligand. — L'ébullioscope de M. Conati présente deux inconvénients principaux :

1° La vapeur qui s'échappe de la capsule se condense sur la tige du thermomètre et empêche de lire la division à laquelle s'arrête le mercure, lorsque l'ébullition commence à se manifester ;

2° Dans la seconde expérience sur le vin, l'ébullition ne représente pas un terme fixe, et le niveau du mercure n'est en aucun temps stationnaire. Comme la proportion d'alcool diminue d'une manière rapide à mesure que l'opération marche, la température d'ébullition se modifie sans cesse, sans qu'on puisse saisir d'une manière certaine le degré auquel elle correspond dans le mélange initial.

C'est pour remédier à ces deux inconvénients que M. Malligand a imaginé un nouvel ébullioscope dont l'idée première appartient à M. Jacquelain.

L'appareil a été construit de la façon la plus heureuse par MM. Wisnegg et Alvergniat dont tout le monde connaît l'habileté ; et M. Thenard, dans un rapport fait récemment à l'Académie des sciences, a fait ressortir tous les avantages qu'il présente au point de vue de la détermination de la richesse alcoolique des vins.

L'ébullioscope de M. Malligand (fig. 108) comprend les pièces suivantes :

1° Un vase en laiton, F, ayant la forme d'un tronc de cône, fixé

sur la tige qui sert de support à l'appareil. C'est dans ce vase qu'on introduit le vin qui doit être soumis à l'essai. On le chauffe à l'aide d'un thermosiphon *aa'*, composé d'un tube de laiton de 7 à 8 millimètres de diamètre intérieur, courbé en cercle, et dont les deux extrémités viennent se souder au bas du vase F, à deux hauteurs sensiblement inégales. Le diamètre du cercle formé par le thermosiphon est d'environ 10 centimètres.

2° Une lampe à alcool L, dont la flamme est rendue régulière

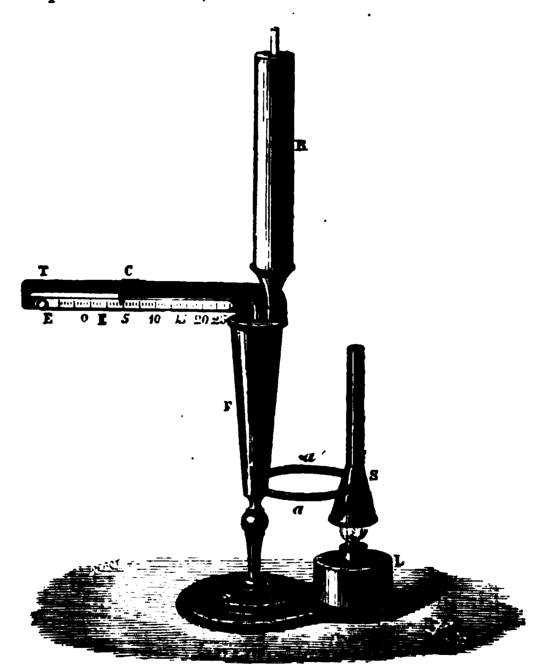


Fig. 108. — Ébullioscope de M. Malligand.

par une disposition qui consiste à saisir la mèche en coton dans un tube en toile métallique. Cette lampe se place sous le thermosiphon, au point le plus éloigné du vase F, et elle ne le chauffe que sur une très-petite partie de la circonférence. En outre, le bout de la mèche est engagé sous une petite hotte S, à travers laquelle passe le cercle du thermosiphon. Cette petite hotte est surmontée d'une cheminée qui active le tirage.

3° Une plaque épaisse de laiton qui se visse sur le vase F et lui

sert de bouchon. Elle est percée de deux trous : l'un central, par où passe la tige du thermomètre ; l'autre, excentrique et taraudé, sur lequel se visse l'appareil à condensation.

4° Un réfrigérant R, composé de deux tubes concentriques : l'espace annulaire compris entre ces deux tubes reçoit l'eau froide destinée à la condensation des vapeurs qui s'échappent du vase F. Quant au tube central, après avoir traversé le couvercle, il vient, afin de faciliter la rentrée de la vapeur condensée, s'ouvrir en bec de flûte à la partie supérieure du même vase F.

5° Un thermomètre T à gros réservoir, et par conséquent très-sensible, dont la tige se recourbe horizontalement, comme l'indique la figure. C'est dans la partie horizontale seulement que se trouvent les indications utiles. Celles-ci sont comprises entre le 0° alcoolique correspondant au point d'ébullition de l'eau sous la pression du moment, et le chiffre 25 qui forme l'autre extrémité de l'échelle. Elles ne représentent pas des degrés de température, mais des degrés alcooliques. Ces degrés, d'ailleurs fort différents de longueur, ne sont pas inscrits sur la tige thermométrique, mais sur une réglette E, parallèle à cette même tige, et qui est appliquée à glissement contre la règle principale qui sert de support au thermomètre. Cette disposition est due à ce que le zéro alcoolique devant toujours correspondre au degré d'ébullition de l'eau, il faut, chaque fois que le baromètre varie, ramener à ce degré le zéro alcoométrique.

6° Un petit curseur C qui parcourt verticalement les divisions de l'échelle, et qui, étant amené au point où le mercure s'arrête, marque sur la réglette le degré alcoolique correspondant.

Mode opératoire. — 1° Verser d'abord de l'eau dans le vase conique F, jusqu'à ce que son niveau atteigne le trait marqué circulairement à l'intérieur du vase ;

2° Visser le couvercle ;

3° Ajuster le réfrigérant et remplir d'eau froide l'espace annulaire compris entre ses deux tubes ;

4° Allumer la lampe et la mettre en place. Au bout de dix minutes, l'eau est en pleine ébullition. On amène le curseur en regard du point où le mercure s'est arrêté, et l'on vérifie si ce point

reste stable. Alors on fait glisser la réglette de façon à faire correspondre la ligne marquée 0° avec le point d'ébullition, et on la fixe solidement en forçant sur l'écrou destiné à cet usage.

Cette opération sur l'eau étant terminée, on démonte l'appareil, on vide le vase F, on le lave à plusieurs reprises avec une petite quantité de vin à titrer, puis on le remplit du même vin jusqu'au trait circulaire. On chauffe de la même manière que pour l'eau, et on recommence la même série d'opérations, sauf qu'on ne touche plus à la réglette. Quand l'ébullition est bien déterminée, on ramène le curseur au point où le mercure s'est arrêté dans le thermomètre, et on lit le chiffre que ce même curseur indique sur la réglette. Ce chiffre exprime en centièmes et en volume la richesse alcoolique du vin.

Il est inutile de dire qu'à chaque changement de liquide il faut renouveler l'eau froide du réfrigérant. Dans le cas du vin, comme dans le cas de l'eau, le niveau du mercure reste assez stationnaire dans la tige du thermomètre, pour permettre à l'opérateur de saisir la limite exacte à laquelle il correspond.

En somme, un titrage de vin ne dure pas plus d'une demi-heure, même en y comprenant le temps de la détermination du zéro alcoolique, et il ne demande pas plus de 100 cent. cubes de liquide.

M. Thenard estime, d'après les expériences sur lesquelles il a appuyé les conclusions de son rapport, que l'ébullioscope de M. Malligand fournit le meilleur procédé jusqu'ici connu pour titrer l'alcool des vins.

Dilatomètre de M. Silbermann. — Le dilatomètre alcoolique de M. Silbermann est fondé sur cette remarque que l'alcool et l'eau se dilatent de quantités fort différentes, lorsqu'on les expose à une même élévation de température. Ainsi l'eau se dilate, en passant de 0° à 100°, de 0.0466 de son volume primitif; tandis que l'alcool, dans les mêmes circonstances, se dilate de 0.1254, c'est-à-dire près de trois fois plus. Les divers mélanges d'eau et d'alcool doivent dès lors se dilater d'autant plus qu'ils renferment plus d'alcool, d'autant moins qu'ils renferment plus d'eau.

L'instrument imaginé par M. Silbermann (fig. 109) se compose d'une plaque de cuivre P sur laquelle est fixé un thermomètre à mercure T, à réservoir cylindrique allongé. Sur cette plaque de

cuivre sont marqués deux traits A et B perpendiculaires à la colonne de mercure; le trait inférieur A correspond à la température de + 25°; le trait supérieur B correspond à la température de + 50°.

A côté et parallèlement au tube thermométrique, se trouve placée une pipette cylindrique, ayant la forme d'un gros thermomètre, ouverte par le haut, et dont l'orifice inférieur D se ferme au moyen d'une petite plaque de liége fixée sur une plaque de cuivre E qu'on peut élever ou abaisser à volonté au moyen de la vis de rappel F fixée à l'extrémité de la tige K.

Un trait inférieur G indique la quantité de liqueur qu'on doit introduire dans la pipette. A une certaine distance au-dessus se trouve le zéro. C'est le point correspondant à la dilatation de l'eau entre + 25° et + 50°. Plus haut se trouve le nombre 30 correspondant à la dilatation d'un mélange à 30 centièmes d'alcool pour le même intervalle de température. L'espace compris entre les points 0 et 30 est divisé en degrés qui correspondent à la dilatation des diverses espèces de vins, et qui expriment en centièmes et en volume la quantité d'alcool contenue dans chacun d'eux.

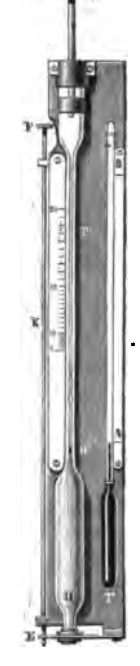


Fig. 109. — Dilatomètre de M. Silbermann.

Mode opératoire. — 1° Plonger l'appareil tout entier dans le vin qu'il s'agit d'essayer. Soulever le piston de manière à ce que le liquide aspiré monte dans la pipette au-dessus du point G. Transporter alors tout le système dans un bain d'eau froide dont la température peut être élevée graduellement au moyen d'une lampe à alcool. Lorsque le thermomètre, qui fait partie de l'appareil, a atteint la température de + 25° = A, faire couler la petite quantité de vin qui se trouve en excès par rapport au volume constant que l'on doit prendre, et, dès que le niveau sera arrivé en G, fermer très-exactement l'ouverture inférieure de la pipette cylindrique au moyen de la vis de rappel F. On a ainsi un volume

de liquide que l'on ne connaît pas, mais qui se trouve le même dans tous les essais.

2° Le volume de liquide à + 25° étant bien réglé, élever la température du bain jusqu'à + 50° = B. Aussitôt que ce terme est atteint, observer le niveau du liquide, et voir à quel degré de l'échelle il correspond. Ce degré fait connaître en centièmes la quantité d'alcool contenu dans le vin.

Les substances salines ou sucrées contenues dans les vins ne changent pas sensiblement leur dilatabilité. On n'a aucune correction à faire, et quelques minutes suffisent pour un essai (1).

Procédés fondés sur la capillarité. — Lorsqu'à l'aide d'un même tube, terminé par une pointe effilée, on fait tomber successivement des gouttes d'eau et des gouttes d'alcool, il est facile de reconnaître que ces gouttes présentent des différences considérables dans leur poids comme dans leur volume. Ces différences tiennent à la capillarité ; et ce sont elles qui ont servi de base aux procédés que nous allons faire connaître.

Compte-gouttes de M. Salleron. — En 1868, M. Salleron a communiqué à la Société de pharmacie de Paris (*Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, VII, 453) des résultats relatifs au poids comparé des gouttes de différents liquides ; et, parmi ces résultats, il a signalé les suivants comme particulièrement propres à fixer l'attention des physiciens :

1° Le poids des gouttes n'est pas dans un rapport nécessaire avec la densité du liquide qui les fournit : c'est la capillarité, ou, si l'on veut, l'adhérence du liquide pour le solide qui fait varier le volume et, par suite, le poids de ces gouttes ;

2° Si le poids des gouttes varie d'un liquide à l'autre, il demeure constant pour le même liquide, quelle que soit la nature ou la proportion des matériaux fixes qui s'y trouvent dissous, pourvu que ce liquide s'échappe toujours par le même bec d'écoulement. D'où il résulte que toutes les teintures alcooliques doivent donner des gouttes également pesantes, tant qu'elles sont préparées avec le même alcool ; et qu'un liquide complexe, comme le vin, doit se

(1) Voir, pour plus de détails, une note publiée sur ce sujet par M. Bussy. *Journal de pharmacie*, 3e série, XV, 100.

comporter, pour le poids des gouttes qu'il fournit, comme un simple mélange d'alcool et d'eau, formé dans les mêmes proportions que celui qui le constitue ;

3° Dans les mélanges d'eau et d'alcool, le poids des gouttes diminue quand la richesse alcoolique augmente ; les différences sont variables pour chaque degré ; elles sont très-considérables dans

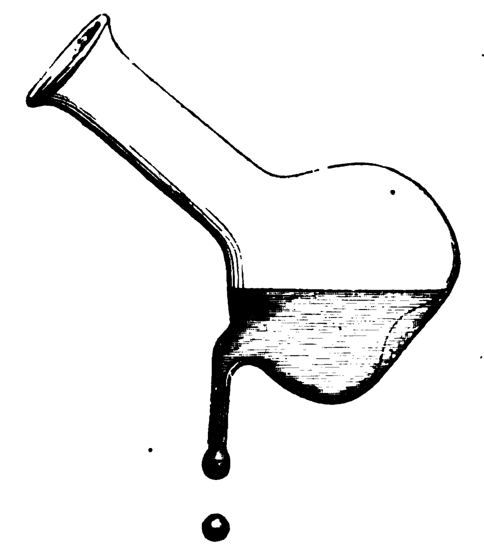


Fig. 110. — Compte-gouttes de M. Salleron.

les liquides qui contiennent peu d'alcool et beaucoup d'eau. Il en résulte qu'on peut doser l'alcool avec une grande précision dans les liquides dont la richesse est faible, et c'est justement dans ce cas que l'emploi de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac présente le plus d'incertitude.

A la suite de ces constatations, M. Salleron a proposé de déterminer la richesse alcoolique des vins au moyen d'un compte-gouttes à bec d'écoulement bien réglé (fig. 110).

Le procédé consiste à faire couler vingt gouttes du liquide à essayer dans une petite capsule tarée d'avance, et à en prendre très-exactement le poids à l'aide d'une balance de précision. Une table, dressée d'avance, donne, en regard des poids variables qui correspondent à 20 gouttes des différents vins, les titres alcoométriques ou les centièmes d'alcool en volume qui s'y rapportent.

Alcoomètre-œnomètre de MM. Limousin et Berquier. — MM. Limousin et Berquier, en répétant des expériences que M. Lebaigue avait publiées sur les compte-gouttes (*Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, VII, 209 et 246), se sont trouvés conduits aux mêmes résultats que ceux qu'avait obtenus M. Salleron. Ils eurent aussi l'idée de tirer parti de ces résultats au point de vue de la détermination de la richesse alcoolique des vins. Mais, au lieu de prendre pour base de leur procédé la différence des poids, ils s'attachèrent à mesurer la différence des volumes, l'emploi d'une balance de précision, associé à un compte-gouttes, leur ayant paru présenter des difficultés pratiques.

Voici, d'ailleurs, le principe et le manuel opératoire du procédé qu'ils ont décrit dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, VIII, 241.

Lorsqu'on fait couler différents liquides d'un même tube capillaire, gradué en parties d'égale capacité, et terminé par un bec d'écoulement très-fin, il devient facile de connaître le volume exact occupé par un même nombre de gouttes de chacun d'eux. On trouve ainsi que dix gouttes d'eau distillée occupent, dans l'intérieur du tube, une étendue deux à trois fois plus considérable que celle qui correspond à dix gouttes d'alcool absolu. L'intervalle qui sépare ces deux limites peut servir à apprécier les divers mélanges d'alcool et d'eau ; car les gouttes qu'ils forment sont d'autant plus grosses que le liquide est plus aqueux, et d'autant plus petites que le liquide est plus alcoolique.

Ici, comme dans le procédé de l'ébullioscope ou du dilatomètre, le vin peut être assimilé à un simple mélange d'alcool et d'eau, les matériaux qu'il renferme n'ayant aucune influence pour modifier le volume des gouttes, et les indications qu'il fournit étant sensiblement les mêmes que celles que donne l'eau alcoolisée au même titre.

Si donc on opère avec des liqueurs alcooliques titrées, et si l'on mesure le volume occupé par dix gouttes de chacune d'elles, on peut inscrire sur le tube la richesse qui leur correspond et obtenir ainsi un appareil propre à faire connaître la proportion d'alcool contenue dans les vins. Tel est le principe de l'appareil imaginé par MM. Limousin et Berquier. Voici maintenant sa description :

Description de l'appareil. — L'œnomètre alcoométrique de MM. Limousin et Berquier (fig. 111) consiste en un tube de verre *tt'*, semblable aux tubes thermométriques ordinaires, ayant une longueur de 35 centimètres, et un diamètre intérieur de 1 millimètre environ. On étire et on courbe à angle droit l'une de ses extrémités, de manière à former un bec de 2 millimètres de diamètre, en y ménageant un orifice capillaire. A l'autre extrémité, on fixe une ampoule en caoutchouc C, analogue à celles dont sont munis les compte-gouttes ordinaires.

Le tube ainsi préparé est ajusté sur une planchette horizontale, et l'on emprisonne la boule de caoutchouc dans un cadre supporté comme l'indique la figure.

Au moyen d'une vis micrométrique V, transmettant son action

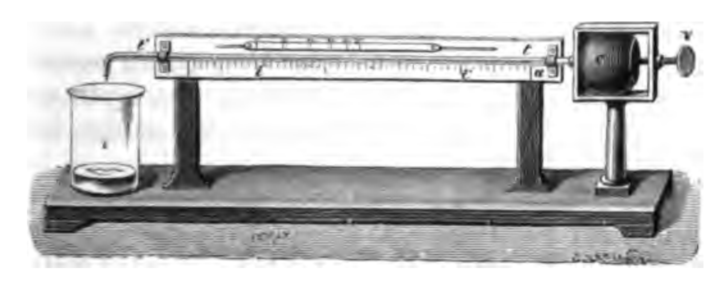


FIG. 111. — Alcoomètre œnométrique de MM. Limousin et Berquier.

à une petite plaque mobile qui fait pression sur la boule de caoutchouc, on peut, suivant qu'on la fait tourner dans un sens ou dans l'autre, faire avancer ou reculer le liquide, et produire ainsi un mouvement d'aspiration ou de sortie.

On fixe à la planchette une règle sur laquelle les différents degrés de l'alcool ont été déterminés expérimentalement avec des liqueurs titrées. Cette règle graduée est mobile ; elle glisse le long du tube, et dispense de recourir aux tables de correction pour les variations de température.

Mode opératoire. — 1° Comprimer légèrement l'ampoule de caoutchouc, et plonger la pointe effilée du tube dans de l'eau distillée à la température ordinaire. En tournant légèrement la vis de manière à faire cesser la pression, on déterminera l'intro-

duction progressive de l'eau dans le tube, et on pourra la faire ainsi monter jusqu'à un point fixe marqué *a* sur la planchette ;

2° Comprimer de nouveau l'ampoule, mais avec beaucoup de ménagement, de façon à faire sortir l'eau distillée sous forme de gouttes parfaitement distinctes. Aussitôt que la dixième goutte sera sortie du tube, arrêter brusquement l'écoulement : le niveau du liquide qui était en *a* se sera transporté, par exemple en *i*. Faire glisser alors l'échelle mobile de manière à mettre son point 0° en coïncidence avec le point *i* ;

3° Laver l'instrument en faisant entrer et sortir à trois reprises une certaine quantité d'alcool absolu. On enlève ainsi l'eau qui adhère aux parois intérieures du tube, et qui, par son mélange, affaiblirait le titre de l'alcool examiné ;

4° Introduire alors cet alcool jusqu'au trait *a*, et noter, comme on a fait pour l'eau, le point où la colonne s'arrête quand dix gouttes de liquide sont sorties du tube. L'expérience montre que le niveau est en *i'* au lieu d'être en *i* ; de sorte que, tandis que dix gouttes d'eau distillée occupent l'espace *ai*, dix gouttes d'alcool absolu occupent l'espace *ai'* ;

5° Répéter le même mode d'essai avec des mélanges en proportions connues d'alcool absolu et d'eau ; et, aux points de l'échelle mobile où s'arrêtent les niveaux pour chacun d'eux, inscrire les chiffres qui représentent ces proportions. On reconnaît, en opérant avec des vins de richesse variable, que ces vins se comportent exactement comme les mélanges d'alcool et d'eau auxquels ils correspondent.

Dans ce procédé, comme dans celui de M. Salleron, on peut constater ce fait important, que les degrés deviennent de plus en plus espacés, à mesure qu'ils se rapprochent du zéro. En sorte que, contrairement à ce qui a lieu pour l'alcoomètre centésimal, l'instrument fournit des indications beaucoup plus précises pour les liquides peu alcooliques, que pour ceux qui le sont beaucoup.

Une très-faible proportion d'alcool suffit pour amener dans la longueur de la colonne correspondant à dix gouttes une différence considérable. On trouve, en effet, sur la règle trois centimètres d'écart entre l'eau pure, et l'eau contenant un centième d'alcool.

Cette circonstance toute spéciale constitue le principal avan-

tage des procédés fondés sur la capillarité. Car les vins contenant en moyenne 8 ou 10 pour 100 d'alcool, l'indication se trouve comprise, pour l'alcoomètre centésimal, dans la partie de l'échelle qui prête le plus à l'incertitude, et pour le compte-gouttes, dans la partie qui offre, au contraire, le plus de précision.

Pour s'affranchir de l'influence de la température, MM. Limousin et Berquier ont pris soin de rendre l'échelle mobile, et de mettre, à chaque essai, son zéro en coïncidence avec le niveau de l'eau dans le tube. Mais il y aura à voir si les rapports, établis sur l'échelle pour une température déterminée, ne se modifient pas d'une manière sensible, quand la température est très-différente (1).

Compte-gouttes de M. Duclaux. — M. Duclaux, auquel on doit des observations intéressantes sur la tension superficielle des liquides, a constaté qu'à chaque mélange d'alcool et d'eau correspond une valeur particulière et distincte de cette tension superficielle. En sorte que, si on l'apprécie en faisant couler dans un tube compte-gouttes un volume déterminé des divers mélanges, on peut déduire, du nombre de gouttes obtenu, le titre alcoolique qui appartient à chacun d'eux.

Le compte-gouttes employé par M. Duclaux est représenté par la figure 112. C'est une pipette ordinaire dont l'orifice inférieur est assez fin pour que le liquide ne puisse s'écouler que par *gouttes distinctes* et non autrement. Le diamètre extérieur de cet orifice est, d'ailleurs, réglé de telle sorte que 5 centimètres cubes d'eau distillée à la température de 15°, y donnent exactement 100 gouttes (2).



FIG. 112. — Pipette compte-gouttes de M. Duclaux pour l'essai des vins.

En opérant à diverses températures et sur des mélanges d'alcool

(1) Voir, pour plus de détails, *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, VIII, 241.

(2) Il est toujours possible d'obtenir ce résultat en usant au degré convenable et avec du papier à l'émeri, la paroi extérieure du bec d'écoulement. Le tube orifice de la pipette de M. Duclaux est alors le même que celui que M. Salleron a adopté pour les compte-gouttes qu'il construit depuis longtemps, et que le Codex a consacrés pour les usages médicaux.

et d'eau en proportions variables, M. Duclaux a pu dresser une table indiquant les nombres de gouttes fournis dans son appareil, par 5 centimètres cubes de chacun de ces mélanges. Nous extrayons de cette table les nombres qui se rapportent à la température de 15 degrés.

Degré alcoométrique.	Nombre de gouttes.	Degré alcoométrique.	Nombre de gouttes.
—	—	—	—
0...........	100	11...........	147
1...........	107	12...........	150.5
2...........	113	13...........	154
3...........	118	14...........	157
4...........	122.5	15...........	160
5...........	126.5	16...........	163.5
6...........	130.5	17...........	167
7...........	134	18...........	170
8...........	137.5	19...........	173
9...........	140.5	20...........	176
10...........	144	25...........	192

Ces nombres confirment les résultats déjà énoncés, à savoir que c'est dans les alcools très-faibles que le compte-gouttes acquiert son maximum de sensibilité.

En opérant sur les vins, au lieu d'opérer sur de simples mélanges d'alcool et d'eau, M. Duclaux a reconnu que le procédé présentait la même exactitude. Dans tous les cas qu'il a examinés, la concordance avec le procédé de la distillation a été complète. C'est qu'en effet, dans les vins ordinaires, la densité est toujours très-peu variable, et toujours très-voisine de celle qui appartient à l'eau. L'expérience montre, d'ailleurs, que la tension superficielle d'un vin est, à très-peu près égale à celle d'un mélange alcoolique du même titre. Voici un extrait de la table dressée à ce sujet par M. Duclaux, et dans laquelle se trouve établie pour 15° la relation entre le titre alcoolique d'un vin et le nombre de gouttes qu'il fournit sous le volume de 5 centimètres cubes.

Degré alcoométrique.	Nombre de gouttes.	Degré alcoométrique.	Nombre de gouttes.
—	—	—	—
3...........	119.5	5...........	128.5
4...........	124	6...........	132.5

Degré alcoométrique.	Nombre de gouttes.	Degré alcoométrique.	Nombre de gouttes.
7	137	12	157.5
8	141	13	161.5
9	145.5	14	165.5
10	149.5	15	169
11	153.5		

Avec cette table et en suivant le mode opératoire que nous allons indiquer, la détermination du titre alcoolique d'un vin n'exige pas plus de trois minutes, et peut être faite presque sans outillage.

Mode opératoire. — Remplir la pipette compte-gouttes par aspiration, jusqu'au trait qui limite 5 centimètres cubes du liquide soumis à l'essai; compter le nombre de gouttes qui correspond à l'écoulement complet; et, après avoir noté la température, chercher dans la table le titre alcoolique correspondant.

On voit que le procédé et l'appareil de M. Duclaux sont à peu de chose près ceux de MM. Limousin et Berquier. La seule différence est que ces derniers mesurent le volume correspondant à un même nombre de gouttes; tandis que M. Duclaux mesure le nombre de gouttes correspondant à un même volume (1).

(1) Voir, pour plus de détails, *Annales de physique et de chimie*, 5e série, II, 238.

TROISIÈME SECTION

CALORIMÉTRIE, CHALEUR SPÉCIFIQUE

La calorimétrie a pour objet de mesurer la quantité de chaleur que les corps perdent ou gagnent, lorsqu'ils changent d'état physique, ou lorsque leur température s'élève ou s'abaisse d'un nombre de degrés connu.

La quantité de chaleur que l'on mesure ainsi n'est et ne peut être qu'une quantité *relative*. Non-seulement on ignore la quantité absolue de chaleur qui se trouve contenue dans les corps, mais on ignore même celle qui correspond en eux à une élévation de température donnée. Toutefois, on peut reconnaître que cette quantité n'est pas la même pour tous, qu'elle varie d'une substance à l'autre, et que chacune d'elles possède, à l'égard de la chaleur, une *capacité calorifique* spéciale et parfaitement distincte (1).

Calorie. — Pour mesurer les quantités relatives de chaleur que les corps absorbent ou dégagent, lorsqu'ils franchissent le même intervalle thermométrique, on est convenu de prendre comme unité de comparaison la quantité de chaleur qu'il est nécessaire de fournir à un kilogramme d'eau liquide pour élever sa température de 0° à + 1°. C'est à cette unité qu'on a donné le nom de *calorie*.

Capacité calorifique. Chaleur spécifique. — On entend par capacité calorifique ou par chaleur spécifique d'un corps le nombre

(1) Le mot *capacité calorifique* se rattache à l'ancienne opinion, dans laquelle la chaleur était considérée comme un fluide matériel que les corps pouvaient emmagasiner en quantité plus ou moins grande. Quand on disait qu'un corps avait une capacité plus grande qu'un autre, on voulait exprimer que, sous le même poids et dans le même intervalle de température, il pouvait contenir une quantité de chaleur plus considérable. Dans la théorie nouvelle, qui considère la chaleur comme du mouvement, l'expression de *capacité calorifique* n'a plus aucune raison pour subsister. On l'a conservée cependant : mais il ne faut pas perdre de vue qu'au lieu de se rapporter à un fluide matériel accumulé en plus ou moins grande quantité, elle se rapporte à un travail moléculaire dont la grandeur varie selon la nature du corps que la chaleur a pénétré

de calories qu'il est nécessaire de fournir à un kilogramme de ce corps pour élever sa température de 0° à + 1°.

Soit q la quantité de chaleur qu'absorbe l'unité de poids d'un corps pour passer de t à t', le quotient $\frac{q}{t'-t}$ exprime la chaleur spécifique *moyenne* de ce corps entre les températures t et t'. D'après cela, si l'on appelle Q la quantité de chaleur que le même corps absorbe pour passer de 0° à t, la chaleur spécifique élémentaire rapportée à la température t, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il faudra fournir au corps dont il s'agit pour élever sa température de t à $t+1$, sera donnée par la formule $c = \frac{dQ}{dt}$.

La chaleur spécifique moyenne est évidemment la seule que puisse fournir l'expérience. Pour en tirer la chaleur spécifique vraie, il faut mesurer trois valeurs de Q pour trois limites de température convenablement choisies, et différentier l'expression empirique par laquelle on a pu représenter la relation qui lie ces valeurs à celles de la variable t.

On reconnait ainsi que la capacité calorifique croît en général avec la température. Mais on reconnait également que, dans la plupart des cas, surtout lorsqu'il s'agit de corps solides ou fixes, la chaleur spécifique moyenne est assez rapprochée de la chaleur spécifique vraie pour qu'on puisse, sans trop d'erreur, les confondre l'une avec l'autre. C'est pourquoi l'on admet que la quantité de chaleur acquise ou perdue par un corps est sensiblement la même pour toutes les unités de température qu'il franchit; en sorte qu'on peut définir la capacité calorifique d'un corps en disant qu'elle représente la quantité de chaleur nécessaire pour faire varier d'un degré l'unité de poids de ce corps, en quelque point, d'ailleurs, que ce degré se trouve placé sur l'échelle des températures.

Éléments dont on doit tenir compte dans les mesures calorimétriques. — On voit, d'après ce qui vient d'être dit, que dans les recherches relatives à la calorimétrie les indications du thermomètre ont encore une grande valeur; mais on voit aussi qu'elles ne fournissent pas toutes les notions nécessaires à la solution du problème.

La quantité de chaleur mise en jeu dans les phénomènes thermiques dépend en réalité de trois éléments : 1° la nature du corps;

2° la masse sous laquelle il se présente; 3° l'intervalle thermométrique ou le nombre de degrés qu'il parcourt.

1. En ce qui concerne la nature des corps, il résulte des expériences les plus certaines et les plus précises que la même quantité de chaleur, appliquée à deux corps de nature différente, pris sous le même poids, leur fait éprouver des variations de température fort inégales (1), ce qui établit, comme conséquence, que les différents corps, pris sous le même poids, exigent des quantités de chaleur différentes pour s'élever d'un même nombre de degrés.

2. Pour ce qui est de l'influence exercée par le poids, l'observation apprend que, lorsqu'un corps perd ou gagne une même quantité de chaleur, la variation de température qu'il éprouve est précisément en raison inverse de sa masse (2). Il suit de là, comme conséquence nécessaire, que, pour que ce corps éprouve une variation de température déterminée et fixe, il faut qu'il absorbe ou qu'il dégage une quantité de chaleur directement proportionnelle à son poids.

3. Quant à l'intervalle thermométrique parcouru, il est tout simple d'admettre que la quantité de chaleur gagnée ou perdue par un corps qui s'échauffe ou se refroidit, est proportionnelle au nombre de degrés dont sa température s'élève ou s'abaisse. 1 kilogramme de mercure exige deux fois plus de chaleur pour s'élever de 0° à 100° que pour s'élever de 0° à 50° (3).

(1) Lorsqu'on mêle 1 kilogramme d'eau à + 100° avec 1 kilogramme de mercure à 0°, on obtient 2 kilogrammes de mélange à 96°,75. La température de l'eau ne s'abaisse donc que de 3°,25, tandis que celle du mercure s'élève de 96°,75. On peut traduire le résultat de cette expérience en disant que la quantité de chaleur que l'eau abandonne quand sa température s'abaisse de 3°,25 est *égale* à celle que le mercure acquiert, quand sa température s'élève de 96°,75.

(2) En mêlant 2 kilogramme d'eau à 80° avec 1 kilogramme d'eau à + 20°, on obtient 3 kilogrammes d'eau à + 60°. Ce résultat montre que, pendant que la seconde masse qui est égale à 1 s'est élevée de 40°, la première masse qui est égale à 2 ne s'est abaissée que de 20° On peut encore dire, en interprétant ce résultat comme il doit l'être, que la quantité de chaleur que 2 kilogrammes d'eau abandonnent en se refroidissant de 20 degrés est précisément égale à celle qui élève de 40 degrés la température d'un seul kilogramme, d'eau.

(3) Cette proposition n'est pas absolument vraie. Elle suppose que la chaleur spécifique conserve une valeur constante pour tous les degrés du thermomètre, tandis qu'elle croît au contraire avec la température. Mais, à l'exception de quelques liquides volatils, pour lesquels l'accroissement est assez rapide, on peut, ainsi que nous l'avons dit plus haut, confondre la chaleur spécifique moyenne avec celle qui répond à chaque température en particulier, et considérer, dès lors, la quantité de chaleur acquise ou perdue, comme étant sensiblement la même pour le même intervalle de température.

Ces considérations sur les mesures calorimétriques peuvent se résumer dans ce principe général : que tout corps qui change de température sans changer d'état physique gagne ou perd une quantité de chaleur qui est proportionnelle à sa masse, à sa chaleur spécifique et au nombre de degrés centigrades qui exprime la variation de température.

Utilité des études calorimétriques. — Nous avons dit plus haut qu'il n'y avait pas deux corps exigeant, sous le même poids, la même quantité de chaleur pour franchir le même intervalle thermométrique. La détermination des chaleurs spécifiques offre donc, comme premier avantage, celui d'établir, pour chaque substance, un caractère distinctif très-important; mais il est d'autres points de vue sous lesquels elle mérite de nous intéresser.

On a observé que la chaleur spécifique des corps présente une relation certaine et bien définie, soit avec leur poids atomique, quand ils sont simples, soit avec leur constitution chimique, quand ils sont composés. La conséquence qui résulte de cette observation importante, faite pour la première fois par Dulong et Petit, est que la mesure des chaleurs spécifiques permet de résoudre certaines questions de chimie atomique ou moléculaire dont la solution ne pourrait être obtenue par d'autres moyens.

De même l'étude des chaleurs spécifiques permet de connaître ou tout au moins de comparer les quantités de chaleur mises en jeu dans une foule de phénomènes se rattachant à la *dilution*, à l'*action chimique*, à la *combustion*. La mesure du nombre de calories absorbées ou dégagées dans ces cas divers constitue un problème important qui a occupé un grand nombre de physiciens du plus grand mérite, et auquel M. Berthelot a su donner, dans ces derniers temps, un nouveau degré d'intérêt par les recherches persévérantes qu'il y a consacrées, comme par les conséquences importantes qu'il en a déduites.

Enfin la détermination de la chaleur spécifique dans les sels cristallisés et, d'une manière générale, dans les composés qui renferment de l'eau d'hydratation jette une vive lumière sur la constitution réelle de ces composés et sur l'état physique de l'eau qui s'y trouve contenue.

On voit, par là, combien il importe de savoir déterminer la capacité calorifique des corps solides ou liquides, simples ou compo-

sés, et c'est par ces diverses raisons que nous avons été amené à introduire les procédés d'expérience que comporte une pareille détermination dans le cadre ordinaire des travaux pratiques de l'école de pharmacie.

La troisième section du chapitre II comprendra donc les manipulations dont l'objet est de faire connaître la véritable valeur des chaleurs spécifiques. Dans deux de ces manipulations, la détermination sera obtenue par la *Méthode des mélanges*, et portera successivement sur des corps solides et liquides ; dans la troisième, qui portera exclusivement sur les corps liquides, la méthode mise en pratique sera celle qui est connue sous le nom de *Méthode du refroidissement*.

DIX-NEUVIÈME MANIPULATION

Déterminer la capacité calorifique d'un corps solide (métal ou verre) par la méthode des mélanges.

La capacité calorifique ou chaleur spécifique d'un corps est, ainsi que nous l'avons dit, la quantité de chaleur que ce corps absorbe ou dégage, sous l'unité de poids, quand sa température s'élève ou s'abaisse de 1 degré. On peut la déterminer par quatre méthodes différentes, savoir : 1° Le calorimètre de glace ; 2° la méthode des mélanges ; 3° la méthode du refroidissement ; 4° le thermomètre à calories.

Dans la manipulation actuelle, c'est la méthode des mélanges qui doit être mise en pratique ; et c'est sur un corps solide, inaltérable au contact de l'eau, tel que le plomb ou le verre (1), que doit porter la détermination.

Principe de la méthode des mélanges. — Si l'on prend pour

(1) Le verre et, en général, les corps qui conduisent mal la chaleur se prêtent assez difficilement à la méthode des mélanges ; car celle-ci exige que les deux corps que l'on mêle arrivent promptement à l'équilibre des températures, et cela ne peut avoir lieu qu'autant que la chaleur peut se mouvoir avec facilité dans l'intérieur de leur masse.

unité calorimétrique ou calorie la quantité de chaleur qui élève de $0°$ à $+1°$ la température de 1 kilogramme d'eau liquide, il est évident qu'il faudra un nombre m de ces unités pour élever de $0°$ à $+1°$ un poids d'eau liquide correspondant à m kilogrammes. Et s'il s'agit d'élever ce même poids d'eau de $0°$ à t, le nombre de calories, devenu nécessaire, sera $m \times t$ ou mt.

D'un autre côté, si mt exprime la quantité de chaleur nécessaire pour porter de $0°$ à t un poids m d'eau liquide, dont la chaleur spécifique est 1, il est évident que, pour un corps de même poids, dont la chaleur spécifique sera c, il faudra un nombre de calories exprimé par $mt \times c$ ou par mtc.

Il suit de là que, lorsqu'un corps s'échauffe de $0°$ à t, la quantité de chaleur qu'il absorbe peut se représenter par le produit obtenu en multipliant son poids par le nombre de degrés dont il s'échauffe et par sa chaleur spécifique.

Supposons que le corps dont il s'agit s'échauffe de t à θ ou se refroidisse de t' à θ, la chaleur qu'il aura absorbée dans le premier cas sera $mc\,(\theta-t)$; celle qu'il aura dégagée dans le second cas sera $mc\,(t'-\theta)$.

D'après cela, si deux corps de température inégale t et t' sont mis en présence et soustraits à l'action de toute cause extérieure de réchauffement ou de refroidissement, ils vont se mettre en équilibre et prendre une température commune θ qui ne dépendra que des poids, des températures initiales et de la nature propre des deux corps. Or, puisque nous supprimons toute influence extérieure, il est logique d'admettre que la chaleur que le corps froid a acquise en passant de t à θ représente exactement celle que le corps chaud a perdue en passant de t' à θ. Par conséquent si m et c expriment la masse et la capacité du corps froid; si m' et c' expriment la masse et la capacité du corps chaud, on aura, conformément aux notions précédemment exposées, $mc(\theta-t)=m'c'(t'-\theta)$; et, si le corps froid est l'eau, c disparaissant de la formule puisqu'il est égal à 1, on arrivera très-facilement à la valeur de c' au moyen de l'équation $c' = \frac{m\,(\theta-t)}{m'\,(t'-\theta)}$.

Causes d'erreur et corrections : 1. Influence du vase et du thermomètre.— La valeur de c', déterminée par l'expression simple que nous venons de rappeler, ne saurait être exacte. Nous avons sup-

primé toute influence extérieure, et il est facile de voir, quand on pratique l'opération, que plusieurs circonstances étrangères influent d'une manière très-sensible sur la température finale. Ainsi le vase qui contient l'eau froide participe, comme elle, aux variations de température. Il en est de même du verre et du mercure qui constituent le thermomètre que l'on plonge dans le mélange, et à l'aide duquel on détermine θ. En outre, l'air ambiant peut avoir cédé de la chaleur au mélange ou bien lui en avoir enlevé, selon que sa température était plus haute ou plus basse que celle de ce dernier.

Faisons d'abord la correction relative au vase et au thermomètre. Soient p le poids du calorimètre et c la chaleur spécifique de la matière qui le constitue; la quantité de chaleur qu'il prend pour franchir l'unité de température est pc, et le produit pc est ce qu'on appelle l'*équivalent en eau* du calorimètre. Il représente, en effet, le poids d'une masse d'eau qui absorberait la même quantité de chaleur que le calorimètre pour franchir le même intervalle de température.

Soient de même $p'c'$ le produit obtenu en multipliant le poids de l'enveloppe thermométrique par la chaleur spécifique du verre dont elle est formée, et $p''c''$ le produit que fournit le poids du mercure contenu dans l'instrument multiplié par la chaleur spécifique du métal; l'expression $p'c' + p''c''$ représente l'équivalent en eau du thermomètre employé dans l'opération (1).

On pourra donc écrire que la chaleur acquise par le corps froid, dans l'expérience qui précède, est $(m + pc + p'c' + p''c'')(\theta - t)$; et la formule corrigée de l'influence du vase et du thermomètre deviendra, en représentant par x la capacité calorifique du corps chaud, $x = \frac{(m + pc + p'c' + p''c'')(\theta - t)}{m'(t' - \theta)}$.

2. *Influence de l'air extérieur.* — Pour corriger le résultat de l'influence de l'air extérieur, on a quelquefois employé avec succès la *méthode de compensation* de Rumford. Cette méthode exige deux opérations successives. Dans la première, l'eau qui était ori-

(1) La correction relative au thermomètre présente toujours de l'incertitude, parce qu'elle ne doit pas porter sur la totalité de l'instrument, mais sur la partie plongée seulement. Du reste, les thermomètres employés dans ces sortes d'expériences ayant toujours très-peu de masse, l'erreur commise dans la correction est assez petite pour être négligeable.

ginairement à t, c'est-à-dire à la même température que l'air extérieur, s'est élevée, par suite du mélange, à la température θ. L'accroissement qu'elle a subi est donc $\theta - t$; mais θ est nécessairement trop petit, parce que l'air a pris de la chaleur au mélange pendant tout le temps que celui-ci a mis à atteindre son maximum de température.

On fait alors une seconde expérience dans laquelle l'eau et le vase qui la contient sont pris à une température inférieure à celle de l'air ambiant d'une quantité égale à $\frac{\theta - t}{2}$. Au moment du mélange, le thermomètre s'élève, comme dans la première expérience et d'une quantité à peu près semblable. Mais quand le maximum est atteint, l'eau et le calorimètre ont une température qui surpasse celle de l'air extérieur de $\frac{\theta - t}{2}$. On peut donc admettre que, pendant la seconde moitié de l'opération, le mélange a cédé à l'air ambiant une quantité de chaleur égale à celle qu'il en avait reçue pendant la première. Mais la compensation n'est jamais exacte, parce que les deux phases de l'expérience n'ont jamais la même durée, et que, par suite, les deux quantités de chaleur prises et cédées par l'air ne sont pas équivalentes.

Un meilleur mode de correction consiste à calculer la perte de chaleur due à l'influence de l'air extérieur au moyen de la loi approximative de Newton sur le refroidissement. Pour cela, dès que le mélange est fait, on note, minute par minute, les températures τ, τ', τ'',... indiquées successivement par le thermomètre, depuis la température initiale t jusqu'à la température finale θ. Les intervalles moyens des températures pouvant être représentés par $\frac{\tau + \tau'}{2}$, $\frac{\tau' + \tau''}{2}$,..., les abaissements de température déterminés par l'air pendant ces intervalles sont, d'après la loi de Newton, $a\left[\left(\frac{\tau + \tau'}{2}\right) - t\right]$... $a\left[\left(\frac{\tau' + \tau''}{2}\right) - t\right]$..., a étant une constante dont on détermine la valeur pour l'appareil que l'on emploie et pour les conditions particulières dans lesquelles il est placé (1). On fait la

(1) Voici comment on détermine cette constante a. Quand le thermomètre, après avoir atteint la température maximum θ, commence à suivre une marche descendante, on observe les températures τ, τ', qu'il indique au commencement et à la fin d'une minute, et l'on a, d'après la loi de Newton, $\tau - \tau' = a\left[\left(\frac{\tau + \tau'}{2}\right) - t\right]$, formule d'où l'on déduit la valeur de a, d'après l'équation $a = \frac{\tau - \tau'}{\left(\frac{\tau + \tau'}{2}\right) - t}$.

somme algébrique s de tous les abaissements de température ainsi obtenus, et la température finale du mélange devenant $\theta + s$, on substitue cette nouvelle valeur à celle de θ dans la formule fondamentale des équations calorifiques.

Cette seconde méthode de correction est certainement plus précise que la première; mais elle est aussi plus compliquée, tant à cause des calculs qu'elle entraîne que de la nécessité qu'elle impose de déterminer la valeur de la constante a.

Dans ses recherches récentes sur la calorimétrie, M. Berthelot a reconnu (*Journal de Physique théorique et appliquée*, 1873, 284) que la correction relative à l'influence de l'air devenait négligeable, lorsque le calorimètre avait au moins 500 centimètres cubes de capacité, lorsque l'expérience durait moins de deux minutes et lorsque l'excès de température sur le milieu ambiant n'excédait pas 2 degrés. Il est toujours facile de se renfermer dans ces conditions.

Le principe de la méthode des mélanges étant ainsi exposé, nous allons résumer maintenant tous les détails du procédé opératoire qu'elle comporte.

Description de l'appareil. — L'appareil qui sert à déterminer la chaleur spécifique des corps solides dans les conditions fixées par la manipulation actuelle comprend deux pièces distinctes, savoir : 1° une *étuve d'échauffement*, dans laquelle le corps doit être porté à une température convenable et bien déterminée; 2° un *calorimètre*, dans lequel doit être effectué son mélange avec l'eau froide.

Étuve d'échauffement. — Cette étuve (fig. 113) est formée de deux cylindres concentriques : l'un, le cylindre intérieur A, constituant l'espace rempli d'air sec dans lequel doit être suspendu le corps M qu'il s'agit d'échauffer; l'autre, le cylindre extérieur BB, constituant une sorte de bain-marie à eau chaude dont la température peut être élevée graduellement au moyen d'un bec de gaz. Le cylindre intérieur est fermé par un couvercle percé de deux ouvertures. L'une d'elles est disposée pour soutenir le corps solide sur lequel on opère, l'autre donne passage à la tige d'un thermomètre t que l'on élève ou que l'on abaisse, de manière que son réservoir soit à proximité du corps suspendu.

Calorimètre. — Le calorimètre (fig. 114), où doit s'effectuer le mélange, est, dans son plus grand état de simplicité, un vase cylindrique en laiton C, à parois extrêmement minces, muni d'une enveloppe extérieure et concentrique C′C′, sur le fond de laquelle il repose au moyen de fils métalliques $p'p'$. L'ensemble de ces deux cylindres séparés par une couche d'air constitue un système ather-

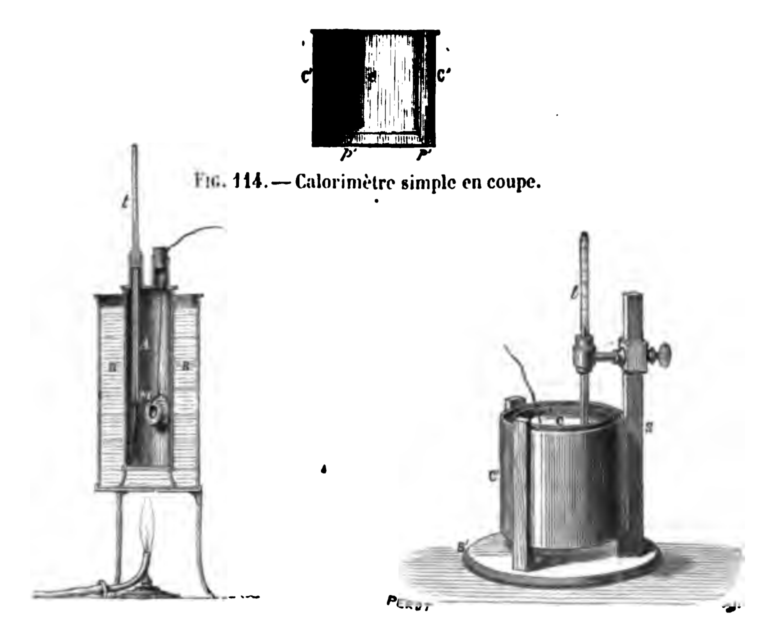


Fig. 114. — Calorimètre simple en coupe.

Fig. 113. — Étuve d'échauffement pour la chaleur spécifique des solides.

Fig. 115. — Calorimètre complet en perspective, au moment de l'expérience.

mane, qui maintient l'état calorifique du vase intérieur et le garantit contre les causes extérieures de refroidissement.

On a coutume de placer ces deux pièces sur un support en bois SS′ qui soutient en même temps la tige d'un thermomètre. La figure 115 représente le calorimètre complet, vu en perspective. Une disposition très-simple permet d'élever ou d'abaisser le thermomètre dont le réservoir doit plonger en permanence dans l'eau du vase *C*. Ce thermomètre est, d'ailleurs, assez sensible pour marquer les dixièmes de degré, et sa masse est assez faible pour qu'on puisse négliger, sans erreur notable, l'influence qu'il exerce sur le résultat de l'opération.

Mode opératoire. — 1° Disposer en un faisceau les fragments du corps solide dont on veut connaître la capacité calorifique x. En prendre le poids m et suspendre ce faisceau, à l'aide d'un fil de soie très-fin, dans le cylindre à air de l'étuve d'échauffement. Adapter à l'autre ouverture du couvercle la tige d'un bon thermomètre, gradué de 0° à 100°, en ayant soin que son réservoir soit à peu près à la même hauteur que le corps solide dont il doit indiquer la température.

2° Remplir d'eau l'espace annulaire BB qui sépare les deux cylindres de l'étuve d'échauffement. Allumer le bec de gaz que l'on a préalablement placé au-dessous de l'appareil, et régler sa flamme de manière à entretenir l'eau du bain-marie dans un état d'ébullition régulière et modérée. Lorsque le thermomètre, placé dans l'enceinte intérieure, sera devenu stationnaire, malgré la persistance de l'ébullition, noter la température t' qu'il indiquera. Celle-ci représentera la température initiale que possède le corps chaud avant le mélange.

3° Sécher parfaitement le vase intérieur du calorimètre, déterminer son poids m' et admettre pour sa capacité calorifique c' le chiffre 0,094, qui est généralement adopté comme exprimant la chaleur spécifique du laiton.

4° Introduire dans ce vase calorimétrique un poids M d'eau distillée suffisant pour recouvrir complétement la masse m du corps solide qui doit y être plongé. Le placer ensuite dans son enveloppe concentrique C'C', et disposer le tout sur le support SS', muni de son thermomètre. Élever ou abaisser celui-ci pour que son réservoir plonge au milieu de l'eau.

5° Les deux températures t et t' étant bien observées, introduire rapidement le corps chaud dans l'eau du calorimètre et agiter avec soin, au moyen du fil de soie qui supporte le faisceau. Le thermomètre t prend une marche ascendante que l'on suit attentivement, et, quand il est devenu stationnaire, ou mieux, quand il a atteint son maximum d'élévation, on note la température θ qu'il indique. Cette température θ est ce qu'on appelle la température finale du mélange.

En établissant alors l'équation entre la chaleur abandonnée par le corps chaud et celle qui a été gagnée par les deux corps froids (eau et calorimètre), on a la formule $mx\ (t' - \theta) = (M + m'c')$

$(\theta - t)$, formule dans laquelle tout est connu à l'exception de x, dont la valeur se déduit facilement, en divisant les deux membres de l'équation par $m\ (t' - \theta)$. On a, en effet, $x = \frac{(M + m'c')\ (\theta - t)}{m\ (t' - \theta)}$.

En faisant une seconde expérience dans laquelle le calorimètre et l'eau sont pris à une température plus basse que celle de l'air ambiant et égale à $t - \left(\frac{\theta - t}{2}\right)$, on compense, dans une certaine mesure, l'influence de l'air extérieur, et le résultat obtenu est plus approché du chiffre exact que celui qu'a fourni la première expérience.

Si l'on veut plus de précision encore, on peut appliquer, comme nous l'avons dit plus haut, la loi approximative de Newton sur le refroidissement, ou bien pratiquer l'expérience dans les conditions que M. Berthelot a reconnues comme étant particulièrement propres à rendre la correction négligeable.

Données d'une expérience pratiquée sur le plomb par la méthode des mélanges.

Soient :

M....	la masse de l'eau................	200 gr
m....	le poids du calorimètre............	40 6
c....	la capacité calorifique du laiton.....	0 094
t....	la température initiale de l'eau.....	15°,75
m'...	la masse du plomb................	132gr,50
x....	la capacité calorifique du plomb....	»
t'....	la température initiale du plomb...	88°
θ....	la température finale du mélange...	17 15

On a, d'après les indications qui précèdent :

$$x = \frac{(M + mc)(\theta - t)}{m'\ (t' - \theta)} = \frac{285.34}{9387.62} = 0.030.$$

Cette valeur de x est un peu plus faible que le chiffre 0.031 donné à la fin de l'ouvrage comme exprimant la chaleur spécifique du plomb. Mais il s'agit ici d'une opération pratiquée dans les conditions les plus ordinaires, et dans laquelle on n'a fait intervenir aucune espèce de correction.

Du reste, en multipliant ce chiffre 0.030 par le nombre 103.5, qui exprime le poids atomique du plomb, le produit qu'on obtient, et qui est égal à 3.10, est dans les limites de variation du produit $pc = n$, qui exprime la relation

entre la chaleur spécifique et le poids atomique des corps simples. On trouvera à la fin de cet ouvrage le tableau où cette relation est mise en évidence, ainsi que celle qui se rapporte à la constitution moléculaire des corps composés

---

VINGTIÈME MANIPULATION

Déterminer, par la méthode des mélanges, la chaleur spécifique d'un liquide simple, tel que l'alcool, et d'un liquide complexe, tel qu'une solution de sulfate de magnésie cristallisé.

Quoique cette manipulation se rattache au même principe que celui qui a été énoncé dans la manipulation qui précède; quoique la détermination qu'elle comporte ne soit pas autre chose, en apparence au moins, qu'une application nouvelle de la méthode des mélanges que nous avons décrite dans tous ses détails, nous avons pensé, cependant, qu'il y aurait intérêt à l'introduire, d'une manière spéciale, dans le cadre des travaux pratiques. Deux raisons principales ont motivé cette détermination :

1° Toutes les fois qu'on mêle deux liquides susceptibles de se dissoudre en toutes proportions, comme l'eau et l'alcool, l'alcool et l'éther, l'éther et le sulfure de carbone, le sulfure de carbone et le chloroforme, il se produit, par le seul fait du mélange, et en dehors de toute action chimique, un mouvement thermométrique manifeste : tantôt il y a élévation, tantôt il y a abaissement de température.

C'est un fait que nous avons démontré, M. Bussy et moi, à l'aide d'un appareil très-simple (fig. 116), composé d'un flacon en verre mince F, soufflé en forme de carafe, et d'une allonge à douille très-longue A, munie d'un robinet bien travaillé. Les deux pièces étant ajustées l'une sur l'autre, et leurs parties supérieures se trouvant reliées à l'aide d'un tube en caoutchouc C, on introduit l'un des liquides dans la carafe, et l'autre dans l'allonge. La température des deux liquides est donnée par deux thermomètres très-sensibles et bien comparables.

Au moment où l'équilibre de température est parfaitement éta-

bli, et où les deux liquides se trouvent tous deux à la température t de l'enceinte, on ouvre le robinet de l'allonge : à l'instant même le mélange a lieu, et une très-légère agitation suffit pour opérer la dissolution complète. On suit alors le mouvement du thermomètre plongé dans la carafe, et on note la température θ correspondant



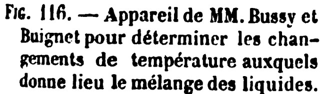


Fig. 116. — Appareil de MM. Bussy et Buignet pour déterminer les changements de température auxquels donne lieu le mélange des liquides.

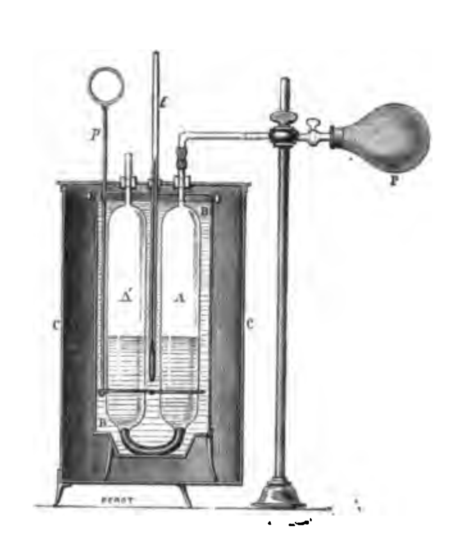


Fig. 117. — Appareil de MM. Bussy et Buignet pour évaluer en calories les changements de température produits par le simple mélange des liquides.

à la limite extrême de ce mouvement. L'élévation ou l'abaissement de température sont donnés par la différence $t—\theta$ ou $\theta—t$.

Pour évaluer en calories le changement de température auquel donne lieu le simple mélange des liquides, nous avons substitué au précédent appareil celui que représente la figure 117. Le vase où s'opère le mélange est un tube en U, formé de deux grosses branches cylindriques en verre mince AA', reliées à leur base par un tube de communication de très-petit diamètre, et terminées à leur partie supérieure par une tubulure droite et ouverte. A l'une de

ces tubulures peut s'adapter un tube horizontal à robinet, portant à son extrémité une grosse poire en caoutchouc P, qui permet de faire varier à volonté la pression qui s'exerce à l'intérieur de la branche avec laquelle elle communique.

Après avoir pesé le vase vide, on y introduit une petite quantité de mercure qui remplit le tube de communication, et qui prend son niveau à la partie inférieure des deux branches du tube en U. On verse alors, au moyen d'une longue pipette, l'un des liquides dans la branche A et l'autre dans la branche A', en ayant soin que le volume total des deux liquides n'excède pas la capacité d'une seule branche. Pendant cette manœuvre, on observe que le mercure est déprimé successivement de l'un et de l'autre côté ; mais il reste toujours interposé entre les deux liquides, formant une sorte de barrière mobile qui les maintient séparés, jusqu'au moment où il convient à l'opérateur de l'enlever pour effectuer leur mélange.

Le tube ainsi disposé est porté dans un vase calorimétrique BB, contenant assez d'eau pour recouvrir complétement les deux branches du tube en U. Ce vase est à parois minces, en laiton, et repose, par des pointes métalliques sur le fond d'une enveloppe concentrique CC, destinée, comme dans les calorimètres ordinaires, à le garantir contre l'influence des causes extérieures. Il contient d'ailleurs un agitateur *p*, qui permet de mêler les couches d'eau, et un thermomètre très-sensible *t*, qui indique très-exactement leur température.

A un moment donné, les deux liquides étant tous deux à la température ambiante indiquée par le thermomètre, on ouvre le robinet du tube horizontal, et on presse la poire en caoutchouc P. L'excès de pression que reçoit l'air contenu en A se transmet au liquide que cette branche renferme. Le liquide, ainsi comprimé, pousse le mercure dans la branche A', et y pénètre lui-même en se mêlant au second liquide au contact duquel il développe les phénomènes calorimétriques correspondant aux changements de température précédemment observés.

Voici maintenant comment s'obtient l'évaluation des calories absorbées ou dégagées dans cette expérience. Supposons qu'il s'agisse d'un mélange donnant lieu à un abaissement de température.

Soient :

M...... la masse de l'eau contenue dans le calorimètre ;

mc ... l'équivalent en eau du vase calorimétrique, muni de son agitateur et de son thermomètre;
$m'c'$ ... l'équivalent en eau du tube en U et du mercure qu'il renferme;
M', C ... la masse et la chaleur spécifique du mélange formé par les deux liquides que l'on a introduits dans l'appareil;
t ...... la température initiale;
θ ...... la température finale.

On a, pour le nombre x des calories absorbées,

$$x = (M + mc + m'c' + M'C)(\theta - t).$$

Ce calcul suppose connues les capacités c, c' et C; et il suppose, en outre, que la capacité C, déterminée par expérience, correspond exactement à la moyenne théorique C' des deux liquides que l'on mêle. Cette coïncidence a rarement lieu; mais l'erreur qui provient de ce fait n'est jamais bien considérable.

Quoi qu'il en soit, il résulte, comme conséquence de tout ce qui vient d'être dit, que, lorsque le liquide dont on veut mesurer la chaleur spécifique est miscible à l'eau en tout ou en partie, la méthode des mélanges ne peut plus être pratiquée d'une manière directe sans qu'il y ait perturbation. Il faut alors employer un calorimètre d'une forme spéciale, qui, tout en permettant l'équilibre des températures, s'oppose au contact intime des liquides, et par suite au mouvement de chaleur que ce seul contact détermine.

2° Dans certains cas, le sens du mouvement thermométrique auquel donne lieu le mélange de deux liquides est en opposition formelle avec celui qu'on aurait pu prévoir d'après la théorie mécanique de la chaleur. C'est ainsi qu'un mélange d'acide cyanhydrique et d'eau (1) donne lieu à un abaissement de température considérable, alors que la contraction de volume, qui est très-marquée, devrait produire de la chaleur et par suite faire monter le thermomètre plongé dans le mélange. Un résultat si extraordinaire et si imprévu donne un nouveau degré d'intérêt à l'étude de la chaleur spécifique dans les liquides; car on peut se demander, en dehors de toute cause déterminante connue, si l'effet observé

(1) Voyez : Bussy et Buignet; *Recherches sur l'acide cyanhydrique. Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, LVIII, 788 (2 mai 1864).

ne tient pas à un changement qui se produirait dans la capacité calorifique des éléments mélangés. La solution de cette question exige des déterminations précises et, par conséquent, une description détaillée de l'appareil qui convient spécialement au cas des liquides.

§ 1. — Chaleur spécifique d'un liquide simple.

Principe de l'opération. — Le principe de l'opération dont il s'agit consiste à prendre un poids connu d'alcool, ou du liquide, quel qu'il soit, dont on veut connaître la capacité calorifique, à élever sa température d'une quantité déterminée et à le faire couler dans une boîte calorimétrique qui fasse partie d'un calorimètre à eau froide. On apprécie, comme il a été dit, la température du mélange, et, en tenant compte des circonstances accessoires que nous avons signalées, on déduit la capacité cherchée au moyen de la formule précédemment exposée.

Toutefois, la détermination de la chaleur spécifique des liquides par la méthode des mélanges exige un appareil spécial. Celui dont on fait usage a été imaginé par M. Regnault et décrit dans les *Mémoire de l'Académie des Sciences*, XXVI, 262.

Appareil spécial. — AA (fig. 118) est une cuve en cuivre portant en B un appendice conique latéral. Dans l'axe de cette cuve se trouve un cylindre E qui reçoit le liquide dont on veut déterminer la capacité calorifique. Le cylindre est muni : 1° d'une tubulure supérieure *f*, dans laquelle on engage un thermomètre *t* qui donne la température du liquide ; 2° d'une seconde tubulure courbée à angle droit CD, par laquelle on peut, en ouvrant le robinet R', exercer à l'intérieur du cylindre la pression d'une atmosphère artificielle ; 3° d'une tubulure inférieure et latérale *a*, qui se termine par un tube effilé, et par laquelle on fait écouler le liquide dans la boîte Q du calorimètre lorsqu'on ouvre le robinet R dont la manœuvre peut se faire du dehors à l'aide d'une longue tige. La cuve repose sur un support L. Un écran GH préserve le calorimètre du rayonnement de la cuve.

Le récipient du calorimètre se compose d'une grande boîte cylindrique Q, en laiton mince, dans laquelle se rend le liquide

dont on détermine la chaleur spécifique, et d'une boîte plate U renfermant une lame en hélice, dont l'objet est de condenser la vapeur qui pourrait être émise par le liquide dans la boîte Q.

Procédé opératoire. — 1° Déterminer le poids m' du calorimètre vide et sec, et admettre, pour sa capacité calorifique, le chiffre 0.094 qui représente la chaleur spécifique du laiton; introduire dans le

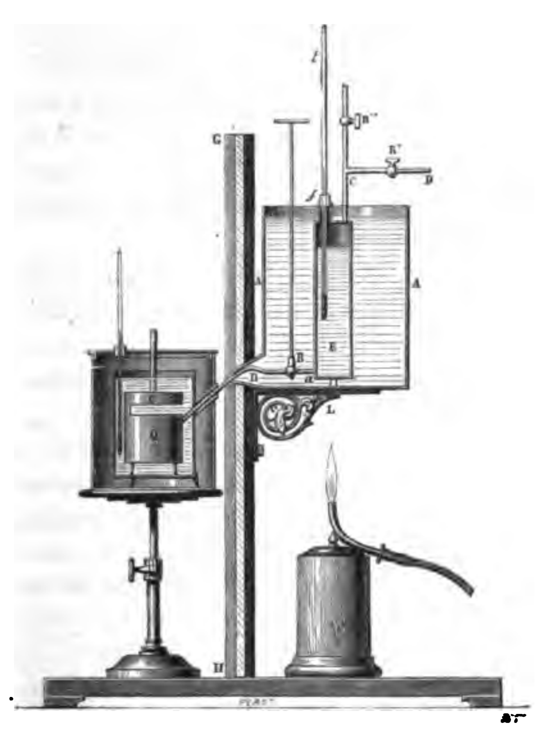


Fig. 118. — Appareil de M. Regnault pour la chaleur spécifique des liquides.

calorimètre, à l'extérieur de la boîte Q, une masse d'eau M, suffisante pour recouvrir complétement cette boîte, ainsi que la partie plate U qui la surmonte; plonger dans cette eau un thermomètre très-sensible, donnant le dixième de degré, et ayant assez peu de masse pour que son influence puisse être négligée; noter la température t de cette eau. En faisant deux opérations successives, on peut, à la seconde, pratiquer la méthode de compensation déjà décrite, en prenant l'eau à une température inférieure à celle de

l'air ambiant; mais il vaut mieux, ainsi que nous l'avons dit, calculer la perte de chaleur due à l'influence de l'air extérieur, au moyen de la loi approximative de Newton sur le refroidissement. Prendre enfin le poids P du calorimètre complet avec l'eau et tous les accessoires (thermomètre, agitateur, etc...);

2° D'autre part, le robinet R du petit tube de jonction étant fermé, introduire dans le cylindre E 100 centimètres cubes environ du liquide à expérimenter; adapter le thermomètre qui doit plonger dans sa masse, et fermer les robinets R' et R'';

3° La cuve AA étant remplie d'eau, la chauffer à l'aide d'un bec de gaz, en agitant fréquemment, jusqu'à ce que le thermomètre, plongé dans le liquide, demeure stationnaire à une température voisine de celle que l'on a fixée comme devant représenter la température t' du corps chaud (1);

4° Relier ensemble le calorimètre et la cuve à eau chaude en introduisant le bec B de celle-ci dans la petite ouverture de la boîte calorimétrique. Abaisser l'écran, et noter d'une manière définitive la température t' du liquide chaud, et la température t de l'eau froide;

5° Ouvrir d'abord le robinet R'', puis le robinet R : le liquide du cylindre s'écoule par le petit tube aB et se rend en quelques secondes dans la boîte Q du calorimètre. Quand l'écoulement est terminé, séparer le calorimètre de la cuve; fermer sa tubulure au moyen d'un petit bouchon, et observer la marche ascendante de son thermomètre, en agitant l'eau d'une manière constante.

Lorsque ce thermomètre est devenu stationnaire, ou lorsqu'il a atteint son maximum d'élévation, noter la température θ qui est commune aux deux liquides. Donner à cette température θ la valeur réelle qu'elle doit avoir en y ajoutant la somme des abaissements de température déterminés par l'influence de l'air extérieur et calculés, comme il a été dit, d'après la loi approximative de Newton sur le refroidissement;

6° Peser de nouveau le calorimètre. La différence $P' - P = m$ exprime le poids du liquide qui a coulé dans la boîte calorimé-

(1) On comprend qu'il est toujours possible de régler le bec de gaz de manière à maintenir la cuve à telle température que l'on veut. Il y a alors équilibre entre la chaleur que l'eau reçoit du bec de gaz et celle qu'elle cède à l'air ambiant.

trique, et, par conséquent, celui qui doit entrer dans le calcul de l'opération (1).

On a alors tout ce qu'il faut pour déterminer la capacité calorifique du liquide.

Soient, en effet :

m, x, t'... la masse, la capacité et la température initiale du liquide;
M, t...... la masse et la température de l'eau;
m', c', t... la masse, la capacité et la température initiale du calorimètre;
θ........ la température corrigée que présentent les deux liquides, après l'écoulement;

On a, en égalant la perte et le gain de chaleur :

$$mx(t'-\theta) = (M+m'c')(\theta-t).$$

Formule d'où l'on tire :

$$x=\frac{(M+m'c')(\theta-t)}{m(t'-\theta)}.$$

Données d'une expérience pratiquée sur l'alcool par la méthode des mélanges.

Soient :

m...	masse de l'alcool........................	80gr,25
t'....	température de l'alcool.....	40°,3
x....	capacité calorifique de l'alcool..............	»
M....	masse de l'eau dans le calorimètre..........	420gr
m'...	masse du calorimètre et des accessoires......	233 14
c'....	capacité du laiton qui constitue le calorimètre.	0 094
t....	température commune à l'eau et au calorimètre..................................	6°, 55
θ....	température du mélange, corrigée comme il a été dit................................	9°, 80

On a, d'après les indications qui précèdent :

$$x=\frac{(420+21.91)\times 3.25}{80.25\times 30.5}=0.587.$$

(1) Comme, d'après la disposition du tube aB, l'écoulement du liquide contenu dans le cylindre E n'est jamais complet, on ne peut connaître la masse m du liquide sur lequel on opère que par la différence des deux poids, P, P', que présente le calorimètre, avant et après l'écoulement. Il est évident, d'ailleurs, que cette différence P'— P représente d'une manière exacte le poids du liquide qui a pénétré dans la boîte calorimétrique Q.

Le chiffre qui figure au tableau est 0.579, et il se rapporte à la température moyenne de 15 degrés ; tandis que, dans l'expérience actuelle, le chiffre 0.587 se rapporte à la température moyenne de $+ 25°$. Or il est parfaitement établi que la chaleur spécifique des liquides, et particulièrement celle de l'alcool, croît avec la température. Nous pouvons donc considérer le chiffre 0.587 comme exprimant assez exactement la capacité calorifique moyenne de l'alcoo examiné, pour la température de $+ 25°$.

§ 2. — Chaleur spécifique du sulfate de magnésie à l'état liquide.

Il est à peine nécessaire de justifier cette nouvelle application de la méthode des mélanges. Un grand nombre de sels cristallisés, tels que le sulfate de soude, le sulfate de magnésie, se combinent avec l'eau au moment où leur cristallisation s'effectue ; et il est intéressant de rechercher comment les capacités respectives de l'eau et du sel anhydre se trouvent modifiées par l'effet de cette combinaison.

Déjà plusieurs points de cette question importante ont été étudiés et résolus par M. Person (*Recherches sur les chaleurs spécifiques des dissolutions salines. Annales de chimie et de physique*, 3[e] série, XXXIII, 437). Mais il reste encore beaucoup à faire ; et la manipulation actuelle a pour objet d'indiquer la marche qu'il convient de suivre dans les recherches relatives à ce sujet délicat.

Lorsqu'on prend un équivalent de sulfate de magnésie cristallisé, $MgOSO^3, 7HO = 123^{gr}$, et, qu'après l'avoir finement pulvérisé, on le fait dissoudre dans treize équivalents d'eau, $13\,HO = 117^{gr}$, on voit la température s'abaisser d'environ 8 degrés $\frac{1}{2}$. C'est là un effet de la chaleur latente de fusion. Le sulfate de magnésie emprunte au mélange la chaleur qui lui est nécessaire pour passer de l'état solide à l'état liquide.

Mais lorsque la solution est revenue à la température ordinaire, si l'on vient à y mêler une nouvelle quantité d'eau égale à la première ($13\,HO = 117^{gr}$), on constate encore un mouvement thermométrique au moment du mélange. Ici, le mouvement thermométrique est en sens inverse de celui qu'avait déterminé le changement d'état : le dégagement de chaleur qui lui correspond est très-peu marqué ; mais il oblige néanmoins à pratiquer la mé-

thode des mélanges en dehors du contact des deux liquides et à faire couler la solution de sulfate de magnésie dans la boîte calorimétrique qui nous a servi dans la précédente opération. Voici, d'ailleurs, le procédé qu'il convient de suivre :

Procédé opératoire. — 1° Faire dissoudre à chaud une partie en poids de sulfate de magnésie cristallisé dans une partie et demie d'eau distillée. Remplir le cylindre E de cette solution. Adapter le thermomètre, et porter l'eau de la cuve à une température stationnaire, voisine de $+50°$ (1) ;

2° Disposer le calorimètre comme il a été dit pour l'alcool ; relier les deux pièces de l'appareil l'une à l'autre, et abaisser l'écran ;

3° Les températures t' de la solution chaude et t de l'eau froide étant bien observées, faire couler la solution dans la boîte du calorimètre. Suivre, en agitant, la marche ascendante du thermomètre, et noter la température θ qu'il indique, quand il est devenu stationnaire, ou qu'il a atteint son maximum ;

4° Peser le calorimètre pour connaître le poids de la solution saline qui a coulé dans son intérieur.

Soient maintenant :

m.... le poids de sulfate de magnésie cristallisé sur lequel a porté l'opération ;
M'.... le poids de l'eau qui a servi à le dissoudre ;
t'.... la température initiale de la solution ;
M.... le poids de l'eau contenue dans le calorimètre ;
$m'c'$.. la masse et la capacité calorifique de la matière qui constitue le calorimètre ;
t..... la température initiale de l'eau et du calorimètre ;
θ..... la température commune aux deux liquides, après l'écoulement de la solution ;

On a évidemment, en égalant la chaleur perdue et la chaleur gagnée :

$$mx(t'-\theta)+M'(t'-\theta)=(M+m'c')(\theta-t)$$

formule d'où l'on tire, pour la valeur de x, qui est seule inconnue :

$$x=\frac{(M+m'c')(\theta-t)-M'(t'-\theta)}{m(t'-\theta)}.$$

(1) On obtient cet état stationnaire en réglant convenablement le bec de gaz à l'aide duquel on chauffe l'eau de la cuve.

Il est à remarquer que, dans cette expérience, x représente la capacité calorifique que le sulfate de magnésie cristallisé possède *à l'état liquide*. C'est, en effet, sous forme de solution aqueuse qu'il pénètre dans la boîte calorimétrique, et c'est sous cette forme aussi qu'il abandonne le nombre de calories représenté dans la formule par $mx\,(t'-\theta)$.

Si l'on voulait avoir la capacité calorifique x' que le même sel cristallisé $MgOSO^3, 7HO$ possède à l'état solide, il faudrait, après l'avoir finement pulvérisé, en remplir de petits cylindres en verre soufflé dont on connaîtrait la masse m'' et la chaleur spécifique c''. On opérerait, d'ailleurs, avec ces petits cylindres fermés à la lampe d'émailleur, comme avec le plomb ou le verre de la précédente manipulation.

Chaleur spécifique du sulfate de magnésie anhydre. — On peut déduire de l'opération qui vient d'être faite, la chaleur spécifique y du sulfate de magnésie anhydre, pourvu qu'on connaisse la chaleur spécifique z de l'eau qui entre dans la constitution du sel cristallisé. Et réciproquement, on peut déduire la chaleur spécifique z de l'eau de cristallisation du sel, si l'on connaît la capacité calorifique y du sel anhydre. C'est une simple affaire de calcul.

100 grammes de sulfate de magnésie cristallisé contiennent 49 grammes de sel anhydre et 51 grammes d'eau de cristallisation. La chaleur abandonnée par la solution dans l'opération précédente peut être ainsi exprimée :

$$m\,0.49\,y\,(t'-\theta)+m\,0.51\,z\,(t'-\theta)+M'\,(t'-\theta).$$

La chaleur gagnée par le calorimètre est toujours :

$$(M+m'c')\,(\theta-t).$$

Mettant en équation ces deux quantités, on peut déduire la valeur de y, si z est connu, ou celle de z, si y est connu. On aurait pour y :

$$y=\frac{(M+m'c')\,(\theta-t)-M'\,(t'-\theta)-m\,0.51\,z\,(t'-\theta)}{m\,0.49\,(t'-\theta)}.$$

Résultats obtenus sur la chaleur spécifique des dissolutions salines. — M. Person, dans le mémoire que nous avons cité plus haut, a résumé ainsi les résultats obtenus :

1° La chaleur spécifique des dissolutions salines est toujours

moindre que celle des composants; c'est-à-dire qu'il faut toujours moins de chaleur pour chauffer une dissolution que pour échauffer séparément l'eau et le sel qui la composent. La différence peut être très-faible pour certaines proportions; mais on ne la voit pas changer de signe. On remarquera que cette relation simple s'observe seulement quand on considère le sel *à l'état liquide;* il n'y a plus de régularité quand on suppose que le sel conserve dans la dissolution la chaleur spécifique propre à l'état solide.

2° La réduction de chaleur spécifique n'est pas en rapport avec l'affinité. Il ne faut pas s'attendre à la trouver plus grande avec le chlorure de calcium qui a tant d'affinité pour l'eau, qu'avec tel autre sel qui en a très-peu.

3° La diminution de chaleur spécifique n'a pas non plus de rapport avec la diminution de volume qui a lieu lors de la dissolution; elle peut être plus petite, quand la contraction est plus grande, et *vice versâ.*

Le calorimètre employé par M. Person dans ses recherches est le calorimètre compensateur décrit dans les *Annales de chimie et de physique*, 3° série, XXVII, 270. Environ 1000 grammes de dissolution étaient mis dans le calorimètre; on y introduisait une bouteille de laiton très-mince, pleine d'eau pure à une température connue.

VINGT ET UNIÈME MANIPULATION

Déterminer la chaleur spécifique d'un liquide par la méthode du refroidissement.

Dans les expériences que nous avons entreprises, M. Bussy et moi, sur la chaleur spécifique comparée des liquides purs et de leurs mélanges, nous avons eu de fréquentes occasions d'employer la *Méthode du refroidissement.* Cette méthode, que les physiciens repoussent généralement, et avec raison, lorsqu'il s'agit des solides, nous a paru présenter, dans le cas des liquides, des avantages in-

contestables et très-marqués. Aussi ai-je pensé qu'il y aurait intérêt à en faire le sujet d'une manipulation spéciale.

Principe de la méthode du refroidissement. — Un corps chaud, librement suspendu dans une enceinte vide, ne se refroidit que par rayonnement. Si l'enceinte contient de l'air, il se refroidit à la fois par rayonnement et par contact.

Dans l'un comme dans l'autre cas, la vitesse de son refroidissement, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il perd dans l'intervalle d'une seconde, dépend :

1° De sa masse;

2° De sa capacité calorifique;

3° De l'excès de sa température sur celle du milieu ambiant;

4° De la nature et de l'étendue de sa surface rayonnante;

5° De la nature et de l'étendue de la surface absorbante de l'enceinte.

Dans le cas où le corps est suspendu dans l'air, la vitesse de son refroidissement dépend aussi des conditions particulières de cet air, c'est-à-dire de sa masse, de sa capacité, de son état hygrométrique, de l'état de repos ou de mouvement où il se trouve.

Telles sont les circonstances qui influent sur la vitesse du refroidissement d'un corps considéré à l'état isolé.

Si maintenant nous supposons deux corps de nature différente, alternativement suspendus dans une même enceinte, de manière que, pour eux, toutes les conditions de refroidissement soient les mêmes à l'exception des deux premières, la vitesse du refroidissement ne dépendra plus, pour chacun d'eux, que de la masse et de la capacité calorifique, et elle sera, dans l'un et l'autre cas, inversement proportionnelle au produit de ces deux éléments.

C'est là le principe de la méthode du refroidissement. Cette méthode consiste, par conséquent, à comparer le temps que deux corps de nature différente mettent à se refroidir d'un même nombre de degrés, lorsque leur volume, l'air qui les entoure, la nature de leur surface rayonnante, leur température primitive et celle de l'enceinte sont identiquement les mêmes (1).

(1) La méthode du refroidissement est tout aussi rigoureuse dans son principe que

Soient m la masse du premier corps, c sa capacité calorifique, et τ le temps qu'il met à se refroidir d'un certain nombre de degrés;

Soient m' la masse du second corps, c' sa capacité calorifique, et τ' le temps qu'il met à se refroidir du même nombre de degrés;

On a, d'après les considérations qui précèdent, $mc : m'c' :: \tau : \tau'$, ou, ce qui est la même chose, $\frac{mc}{m'c'} = \frac{\tau}{\tau'}$.

La nécessité où l'on est, dans cette méthode, de donner le même volume et la même surface rayonnante aux deux corps qui se refroidissent, celle où l'on se trouve également de mesurer avec précision l'intervalle de température que chacun d'eux doit franchir, font qu'on les enferme habituellement dans un même vase auquel se trouve adapté un thermomètre très-sensible.

La présence de ces deux pièces qui participent, comme les corps eux-mêmes, aux variations de température, paraît tout d'abord compliquer la question. Mais la difficulté qui en résulte est plus apparente que réelle. Ces deux pièces, en effet, se retrouvant toujours les mêmes dans toutes les opérations, et pour tous les corps sur lesquels on opère, on peut déterminer une fois pour toutes la valeur qui leur appartient pour l'intervalle thermométrique que l'on considère.

Si l'on représente par K cette valeur constante, la formule précédente se trouve ainsi modifiée $mc + K : m'c' + K :: \tau : \tau'$, ou, ce qui est la même chose $\frac{mc+k}{m'c'+k} = \frac{\tau}{\tau'}$. On déduit ensuite de cette for-

la méthode des mélanges; mais, dans l'application, elle ne peut donner de bons resultats que pour les liquides.

Lorsqu'un liquide, remplissant un petit vase de verre ou d'argent, est abandonné au refroidissement dans une enceinte dont la température est plus basse que la sienne, il s'établit dans l'intérieur de sa masse des courants moléculaires qui mêlent les couches et établissent à tout instant l'uniformité de température. Il n'en est plus de même lorsqu'on met dans le petit vase un solide réduit en poudre, c'est-à-dire un système de molécules solides se touchant les unes les autres par un petit nombre de points, et ne se communiquant réciproquement la chaleur que d'une manière très-imparfaite. Les formules générales cessent alors d'être applicables.

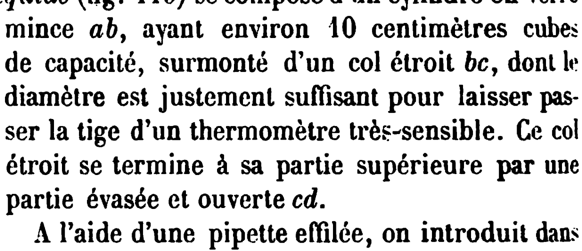
Les avantages particuliers que la méthode du refroidissement présente, dans le cas des liquides, sont les suivants :

1° Elle permet de mesurer les chaleurs spécifiques moyennes correspondant à des intervalles de température que l'on peut faire varier à son gré, et que l'on peut rendre, d'ailleurs, aussi petits que l'on veut;

2° Elle donne ainsi le moyen d'apprécier facilement, et par voie expérimentale, la *chaleur spécifique élémentaire*, qui convient, pour un même liquide, à chacun des degrés de l'échelle des températures.

mule le rapport $\frac{c}{c'}$ des capacités calorifiques appartenant aux deux corps sur lesquels a porté l'opération.

Description des appareils. — Pour déterminer la chaleur spécifique des liquides par la méthode du refroidissement, on se sert de quatre appareils principaux : 1° un vase à liquide ; 2° une étuve d'échauffement ; 3° une enceinte de refroidissement ; 4° un chronomètre à secondes.



1° Le *vase à liquide* (fig. 119) se compose d'un cylindre en verre mince *ab*, ayant environ 10 centimètres cubes de capacité, surmonté d'un col étroit *bc*, dont le diamètre est justement suffisant pour laisser passer la tige d'un thermomètre très-sensible. Ce col étroit se termine à sa partie supérieure par une partie évasée et ouverte *cd*.

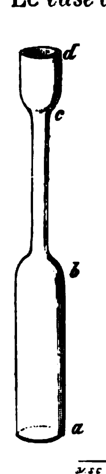


FIG. 119. — Petit vase à liquide pour la détermination des chaleurs spécifiques par la méthode du refroidissement.

A l'aide d'une pipette effilée, on introduit dans ce petit vase le liquide sur lequel doit porter l'opération, et on s'arrête au moment où le niveau de ce liquide a atteint le point *c*. On adapte alors à l'ouverture *d* un bouchon traversé par la tige d'un thermomètre à degrés très-espacés, dont la graduation doit être telle que, le réservoir se trouvant au milieu même du cylindre *ab*, les degrés qui expriment l'intervalle de température que le liquide doit parcourir en se refroidissant, soient situés sur la tige, immédiatement au-dessus du bouchon qui la supporte.

Dans cette manière d'opérer, le liquide occupe, non-seulement la capacité *ab*, mais encore le petit intervalle qui existe entre les parois du col et la tige du thermomètre : la capacité *ab* reste donc pleine pendant le refroidissement ; et, comme le liquide se contracte à mesure que sa température s'abaisse, il entre dans le réservoir *ab* une petite quantité du liquide qui se trouvait précédemment dans l'espace annulaire *bc*. Ce second liquide étant toujours plus froid que le premier, il en résulte une légère erreur. Mais il y aurait des inconvénients beaucoup plus graves à ne remplir la capacité *ab* que jusqu'à la naissance du col : les divers liquides

se dilatant très-inégalement, la boule se trouverait plus ou moins remplie aux divers moments du refroidissement, et le liquide présenterait une étendue de surface rayonnante différente. Il y aurait une autre cause d'erreur pour les liquides très-volatils, parce qu'il s'établirait nécessairement une distillation continuelle de ces liquides, dont la vapeur irait, en permanence, se condenser sur les parois plus froides du col. L'espace annulaire compris entre la tige du thermomètre et le col dans l'espace *bc* est d'ailleurs trop étroit pour qu'il puisse s'établir des courants entre le réservoir et la partie supérieure du vase.

Quant à la masse *m* qui représente le poids de liquide sur lequel porte le refroidissement, il n'est pas nécessaire de la déterminer directement. La capacité intérieure du vase étant toujours la même dans les mêmes conditions de température, les liquides sur lesquels on opère successivement présentent toujours le même volume; et comme à volume égal, les poids sont proportionnels aux densités, il en résulte qu'on peut remplacer le poids de chaque liquide par la densité qui lui correspond pour la température moyenne de l'expérience.

2° *Étuve d'échauffement.* — Pour porter le petit vase et le liquide qu'il contient à la température convenable, il est nécessaire d'employer un appareil où l'échauffement se fasse toujours de la même manière et dans les mêmes conditions.

L'étuve qui sert pour cet objet (fig. 120) se compose de deux boîtes cylindriques et concentriques en laiton : dans l'une, la boîte centrale qui est vide et sèche, on suspend le petit vase contenant le liquide et le thermomètre; dans l'autre, qui enveloppe la première, on introduit de l'eau dont la température est élevée et maintenue au degré nécessaire au moyen d'un bec de gaz parfaitement réglé.

3° *Enceinte de refroidissement.* — L'enceinte de refroidissement (fig. 121) se compose, comme l'étuve d'échauffement, de deux boîtes concentriques en laiton : l'une vide et sèche A, dans laquelle on suspend le vase à liquide muni de son thermomètre *t;* l'autre BB que l'on remplit d'eau à la température ambiante. Cette seconde boîte est, d'ailleurs, contenue dans une troisième CC qui lui sert d'enveloppe et qui la protége contre l'influence des causes exté-

rieures. Un thermomètre très-sensible t' est plongé dans l'eau dont il accuse à tout instant la température; et, pour maintenir celle-ci parfaitement constante pendant tout le temps que dure le refroidissement du vase, on peut adapter à l'appareil une allonge à robinet, remplie d'eau froide, et disposée comme celle de la figure 96, page 197. On fait couler cette eau par gouttes, à mesure que, par le rayonnement du petit vase, la température du bain extérieur se trouve élevée d'une manière sensible. Un agitateur p permet de mêler parfaitement les couches de l'eau, et d'entretenir l'uniformité de température dans toute l'étendue de sa masse.



FIG. 120. — Petit vase à liquide porté dans l'enceinte d'échauffement.

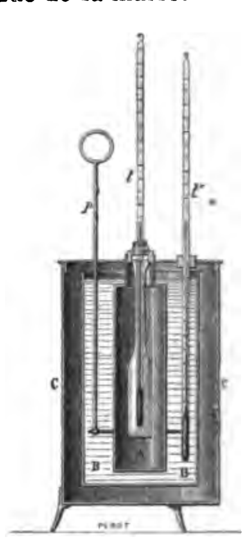


FIG 121. — Petit vase à liquide porté dans l'enceinte de refroidissement.

4° Le *Chronomètre à secondes* n'a pas besoin de description spéciale. C'est l'appareil ordinaire dont le mouvement a été vérifié et parfaitement réglé. Le cadran porte 60 divisions, dont chacune correspond à une seconde. Un bouton, placé dans un angle du limbe, permet de déterminer, d'une manière rapide et pour ainsi dire instantanée, soit le mouvement, soit l'arrêt de l'aiguille qui le parcourt. On obtient ainsi la mesure précise du nombre de secondes qui correspond à la durée du refroidissement.

Mode opératoire. — *Intervalle du refroidissement : de* + 21°

à + 19°. — 1° Remplir le petit vase d'eau distillée purgée d'air par ébullition, et introduire le thermomètre, comme il a été dit précédemment. Porter ensuite le système dans l'étuve d'échauffement convenablement réglée, jusqu'à ce que sa température soit parvenue à + 23°. Le transporter alors rapidement de l'étuve d'échauffement dans l'enceinte de refroidissement, dont l'eau extérieure est maintenue très-exactement à la température ambiante.

Le petit vase se refroidit peu à peu, et la température du liquide qu'il renferme s'abaisse d'une façon progressive et régulière (1). Au moment précis où son thermomètre accuse le degré + 21, presser le bouton qui met en marche l'aiguille du chronomètre à secondes, et surveiller la température de l'enceinte, afin de la maintenir invariable pendant toute la durée du refroidissement. Dès que le thermomètre du petit vase a atteint le degré + 19, arrêter le compteur et noter le temps écoulé.

2° Répéter la même opération en remplaçant l'eau distillée du petit vase par de l'essence de térébenthine bien rectifiée. Noter de même le temps que le système exige pour se refroidir de + 21° à + 19°, dans les mêmes conditions.

3° Recommencer l'expérience une troisième fois, en opérant, dans ce dernier cas, sur l'alcool, sur l'éther, ou, d'une manière générale, sur le liquide dont on veut connaître la capacité calorifique. Noter également le nombre de secondes que ce liquide exige pour franchir le même intervalle de température dans les mêmes conditions.

Si l'on suppose parfaitement connues les chaleurs spécifiques de l'eau et de l'essence de térébenthine pour la température moyenne de + 20°, il suffit de comparer les deux premières expériences pour en déduire la valeur de la constante K. Et si la valeur de la constante K se trouve ainsi déterminée pour les conditions dans lesquelles on opère, il suffit de comparer les résultats de la première et de la troisième expérience pour en déduire la chaleur

(1) Le refroidissement est d'autant plus lent : 1° que le liquide a plus de masse et de capacité; 2° que l'excès de sa température sur celle du milieu ambiant est plus petit. Dans tous les cas, le temps que met le liquide pour passer de + 23° à + 21 est toujours assez long pour qu'on puisse saisir nettement la limite qui doit servir de point de départ à l'opération.

spécifique du liquide soumis à l'essai. Voici, du reste, le détail des procédés qui conduisent à ces deux déterminations :

I. *Détermination de la constante* K. — Soient m et c la densité et la chaleur spécifique qui appartiennent à l'eau pour la température moyenne de $+20°$, et soit τ le nombre de secondes que le vase rempli d'eau exige pour passer de $+21°$ à $+19°$;

Soient d'un autre côté $m'c'$ et τ' la densité, la chaleur spécifique et le temps de refroidissement que l'essence de térébenthine possède ou exige dans les mêmes conditions;

D'après tout ce qui a été dit sur le principe de la méthode du refroidissement, on doit avoir la relation $mc + K : m'c' + K :: \tau : \tau'$. Et comme, par hypothèse, tout est connu dans cette proportion à l'exception de K, on peut déduire sa valeur de l'équation simple : $K = \frac{mc\,\tau' - m'c'\,\tau}{\tau - \tau'}$.

On pourrait calculer directement la valeur de la constante K en ayant égard tant au poids du vase qu'à celui du mercure et du verre qui constituent le réservoir du thermomètre. Mais, à cause de la disposition adoptée pour l'expérience, on n'arriverait, par ce moyen, qu'à une évaluation grossière et fort peu exacte.

Le procédé qui consiste à placer dans le petit vase deux substances dont les densités et les chaleurs spécifiques sont parfaitement connues, donne évidemment un meilleur résultat. Cependant toutes les substances ne conviennent pas également bien pour une pareille détermination; et, lorsqu'on applique le procédé à un certain nombre de liquides, on trouve pour K des valeurs assez différentes. Cela tient, ainsi que l'a établi M. Regnault, à ce que la constante K ne représente pas seulement la chaleur abandonnée par le petit vase et le thermomètre pendant le refroidissement, mais à ce qu'elle se complique des pertes de chaleur qui se font dans chaque cas par voie de conductibilité le long de la tige du thermomètre, et de plus à ce qu'elle accumule nécessairement sur elle les erreurs de toutes les déterminations expérimentales.

Il faut choisir les liquides pour lesquels les produits mc, $m'c'$, et par suite les temps de refroidissement τ, τ', sont très-différents. A ce point de vue, l'eau et l'essence de térébenthine se présentent comme étant ceux qui conviennent le mieux à cette détermination.

II. ***Détermination de la chaleur spécifique du liquide soumis***

à l'essai. — Si l'on représente par m, c, τ, la densité, la chaleur spécifique et le temps de refroidissement rapportés à l'eau dans les conditions de la première expérience signalée plus haut ;

Si m'', c'' τ'', expriment la densité, la chaleur spécifique et le temps de refroidissement rapportés au liquide soumis à l'essai dans la troisième expérience, dont les conditions sont les mêmes que celles de la première ;

On a, comme toujours, la relation générale

$$mc + K : m''c'' + K :: \tau : \tau''.$$

Et, en résolvant cette proportion en fonction de c'' qui est seule inconnue, on a :

$$c'' = \frac{mc\,\tau'' - k\,(\tau - \tau'')}{m''\,\tau}.$$

Données d'une expérience pratiquée sur l'acide cyanhydrique anhydre par la méthode du refroidissement.

Soient :

τ....	le temps que met l'eau distillée privée d'air pour se refroidir de $+21°$ à $19°$.........	379″
τ'...	le temps que met l'essence de térébenthine pour se refroidir de $+21°$ à $+19°$, dans les mêmes conditions..................	175″
m...	la masse de l'eau (densité à $+20°$).........	0.9982
m'...	la masse de l'essence de térébenthine (densité à $+20°$).........................	0.8617
c.....	la capacité calorifique de l'eau à $+20°$.....	1.0012
c'....	la capacité calorifique de l'essence à $+20°$...	0.4337

On a, pour la valeur de k :

$$k = \frac{mc\,\tau' - m'c'\,\tau}{\tau - \tau'} = \frac{33.254}{204} = 0.1630.$$

Soient maintenant :

m''..	la masse de l'acide cyanhydrique (densité à $+20°$)..............................	0.6871
τ''...	le temps que met l'acide cyanhydrique pour se refroidir de $+21°$ à $+19°$, dans les mêmes conditions que précédemment.....	188″
c''...	capacité de l'acide cyanhydrique pour la température de $+20°$.....................	c''

On a, pour la valeur de c'' :

$$c'' = \frac{mc\,\tau'' - k\,(\tau - \tau'')}{m''\,\tau} = \frac{156.754}{260.411} = 0.6019.$$

Le chiffre qui figure au tableau placé à la fin de l'ouvrage comme exprimant la capacité calorifique de l'acide cyanhydrique anhydre est 0.5880, et il diffère, comme on voit, très-notablement du chiffre 0.6019 que fournit l'expérience actuelle. Mais il est à remarquer que le premier nombre se rapporte à la température de + 15°, tandis que le second se rapporte à la température de + 20°. Or l'acide cyanhydrique étant un liquide très-volatil et très-dilatable, il est probable qu'il est aussi un de ceux dont la capacité calorifique croît le plus avec la température, et c'est là sans doute ce qui explique la différence observée.

QUATRIÈME SECTION

HYGROMÉTRIE.

L'air atmosphérique contient toujours de la vapeur d'eau dont la présence peut être constatée, soit à l'aide des substances hygrométriques qui l'absorbent, soit au moyen de corps froids sur lesquels elle se condense. La cause de cette humidité est l'évaporation qui se fait sur une large échelle, à la surface des mers, des fleuves, des rivières, etc. Cette évaporation se fait d'une manière permanente et à toutes les températures ; et cependant la quantité de vapeur que l'air renferme est toujours inférieure, au moins dans nos climats, à celle qui serait nécessaire pour le saturer.

Pour expliquer ce fait en apparence assez singulier, il suffit de se rappeler : 1° que la formation de la vapeur est beaucoup plus lente dans l'air que dans le vide ; 2° que la quantité de vapeur qui sature un volume déterminé d'air varie avec la température ; 3° que les changements qui surviennent dans la température de l'air sont plus rapides que ceux que la vapeur doit éprouver pour se maintenir à l'état de saturation ; 4° que le vent qui agite sans cesse les couches de l'atmosphère dissémine et diffuse dans la totalité de sa masse la vapeur qui pourrait se trouver à l'état de saturation dans l'une quelconque de ses parties.

Le rôle que joue la vapeur d'eau contenue dans l'air est considérable, tant au point de vue de l'hygiène des êtres vivants, qu'à celui des altérations qu'elle détermine dans la nature des corps bruts. Il y a donc intérêt à rechercher les conditions qui règlent cette influence, et à expliquer comment elle se trouve dépendre, moins de la quantité réelle de la vapeur, que de l'état de saturation où elle se trouve.

État hygrométrique de l'air. — Définition rapportée au poids de vapeur. On appelle état hygrométrique de l'air le rapport qui existe entre la quantité de vapeur d'eau que cet air contient actuel-

lement, et la quantité qu'il pourrait contenir à la même température s'il en était saturé. C'est donc la fraction de saturation de l'air.

C'est ce rapport qui constitue, à proprement parler, l'état de sécheresse ou d'humidité de l'air; et c'est de sa valeur que dépend une des propriétés les plus importantes de ce gaz, celle d'enlever ou de céder de la vapeur d'eau aux corps environnants.

On voit, d'après la définition qui précède, qu'il ne suffit pas, pour savoir si un air est sec ou humide, de connaître la quantité absolue de vapeur d'eau qu'il renferme, mais qu'il faut connaître également la quantité de vapeur d'eau qui saturerait cet air pour la température à laquelle il se trouve. De là résulte une conséquence qui paraît singulière de prime abord, mais qui est pourtant parfaitement exacte : c'est qu'un air peut être très-humide avec peu de vapeur, et très-sec, au contraire, avec une quantité de vapeur beaucoup plus considérable. L'air chaud de l'été contient, en général, plus de vapeur d'eau, sous le même volume, que l'air froid de l'hiver; et, cependant, il est d'ordinaire beaucoup plus sec : c'est qu'à raison de sa température plus élevée, la vapeur d'eau qui s'y trouve est plus éloignée du terme où elle serait à saturation.

Définition rapportée à la force élastique de la vapeur. — L'état hygrométrique de l'air peut encore se définir d'une autre manière. La loi de Mariotte s'appliquant aux vapeurs non saturées comme aux gaz, il en résulte que, pour la même température et pour le même volume, le poids de la vapeur dans un espace non saturé est proportionnel à la pression qu'elle supporte, ou, ce qui est la même chose, à la force élastique qu'elle possède. On peut donc remplacer le rapport des quantités de vapeur par celui des forces élastiques correspondantes, et donner de l'état hygrométrique une nouvelle définition qui est la suivante :

L'état hygrométrique de l'air est le rapport qui existe entre la force élastique de la vapeur d'eau qu'il contient, et la force élastique de la vapeur qu'il contiendrait à la même température, s'il était saturé.

On a alors deux moyens de représenter l'état hygrométrique de l'air :

Soient :

t... température de l'air;

p... poids de la vapeur d'eau que l'air contient, sous l'unité de volume;

P... poids de la vapeur d'eau que l'air contiendrait, sous l'unité de volume, s'il était saturé.

Soient, d'un autre côté :

f... force élastique de la vapeur d'eau qui existe dans l'air à t;

F... force élastique de la vapeur d'eau qui sature l'air à t;

Soit enfin :

E... l'état hygrométrique de l'air.

On a, d'après ce qui a été dit précédemment :

$$E = \frac{p}{P} = \frac{f}{F}.$$

Les valeurs de F et de P n'ont pas besoin d'être déterminées par expérience. Ces valeurs ont été établies une fois pour toutes et avec le plus grand soin : il suffit de consulter les tables où elles se trouvent indiquées pour toutes les températures.

Mais il n'en est pas de même de p et de f; et c'est à la détermination de l'une ou de l'autre de ces deux quantités que s'applique particulièrement l'hygrométrie. Les instruments qu'elle emploie pour cet objet se nomment des *hygromètres*. Ils sont assez nombreux et diffèrent à la fois par leur construction et par leur principe.

La quatrième section du chapitre II a précisément pour objet de faire connaître, dans une manipulation spéciale, tous les détails qui se rapportent à la description et au mode d'emploi de ces divers appareils.

VINGT-DEUXIÈME MANIPULATION

Déterminer l'état hygrométrique de l'air du laboratoire. Déduire de cette détermination la quantité pondérale de vapeur d'eau contenue dans un litre d'air.

L'état hygrométrique de l'air est, ainsi que nous l'avons dit, le

rapport qui existe entre la quantité de vapeur d'eau que l'air renferme, et celle qu'il renfermerait, s'il en était saturé. On le représente habituellement par $\frac{f}{F}$ ou par $\frac{p}{P}$, suivant qu'on considère la force élastique ou le poids de la vapeur atmosphérique. Nous avons donné les raisons qui permettent de le réprésenter indifféremment par l'une ou par l'autre formule.

Les appareils à l'aide desquels on détermine l'état hygrométrique de l'air reposent sur des principes bien différents :

Les uns sont fondés sur la propriété que possèdent certaines substances organiques d'absorber la vapeur d'eau contenue dans l'air, et de subir, comme conséquence, des changements plus ou moins marqués dans leur forme ou dans leur volume. On les appelle *hygromètres d'absorption*. Le plus important est l'hygromètre de Saussure.

D'autres ont pour base la faculté que possède la vapeur atmosphérique de se condenser et de se déposer sur les corps froids dès que l'air qui la renferme a été refroidi jusqu'au terme où elle devient saturante. On les appelle *hygromètres de condensation*. Les plus importants sont ceux de Daniell et de M. Regnault.

Une troisième catégorie comprend les appareils qui ont pour principe l'influence que l'état hygrométrique de l'air exerce sur la rapidité de l'évaporation, et, comme conséquence, sur l'intensité du froid qui résulte de cette évaporation. On les appelle des *psychromètres*. Le plus connu est le psychromètre d'August.

Enfin, on peut déterminer le poids de vapeur d'eau contenue dans l'air au moyen d'appareils empruntés au domaine de la chimie, et qui ont pour base le pouvoir absorbant de certaines substances minérales très-hygrométriques. Ces appareils sont connus sous le nom d'*hygromètres chimiques*. Le plus employé est celui qui comprend une série de tubes en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

Nous allons examiner successivement les divers hygromètres dont nous venons de parler, en donnant avec détails la description, le mode opératoire, et les avantages ou les inconvénients attachés à l'emploi de chacun d'eux.

§ 1. — Hygromètre de Saussure.

Lorsqu'un cheveu, convenablement préparé, est plongé dans un air plus ou moins humide, il subit, dans ses dimensions et particulièrement dans sa longueur, des changements qui dépendent, non de la température, mais de l'état hygrométrique de cet air (1). Le cheveu s'allonge par l'humidité, se raccourcit par la sécheresse, et chacune de ses dimensions est relative à un état hygrométrique particulier pour lequel elle peut ainsi servir de mesure.

Tel est le principe de l'hygromètre de Saussure.

Description de l'appareil. — L'hygromètre de Saussure (fig. 122) se compose d'un cadre en cuivre sur lequel est tendu un cheveu dépouillé de sa matière grasse par le carbonate de soude ou mieux par l'éther (2). Dans la figure, ce cheveu est dissimulé par la plaque du thermomètre et par celle qui porte la graduation de l'instrument; mais sa partie inférieure est visible en *c*, et elle vient s'attacher, par son extrémité, à l'une des gorges d'une double poulie *o*. Sur la seconde gorge de cette poulie s'enroule un fil de soie qui supporte un petit poids *p*, destiné à maintenir le cheveu constamment tendu. Enfin l'axe de la poulie porte une aiguille

(1) Un grand nombre de substances organiques possèdent, comme le cheveu, la propriété d'absorber la vapeur d'eau contenue dans l'air et de changer de dimension par suite de cette absorption; mais toutes ne sont pas également propres à former des hygromètres. Pour qu'une substance puisse être employée utilement comme hygromètre, il faut :

1° Qu'elle soit très-sensible aux variations hygrométriques de l'air;
2° Qu'elle ne s'altère pas avec le temps;
3° Qu'elle ait une petite masse, afin qu'elle soit plus rapidement impressionnée;
4° Qu'elle n'éprouve pas de changement permanent, afin que ses indications redeviennent les mêmes dans les mêmes circonstances;
5° Qu'elle ait toujours la même propriété d'allongement, afin que les divers hygromètres soient comparables.

De toutes les substances hygrométriques connues, celles qui remplissent le mieux ces conditions sont les cheveux et les plaques minces de fanon de baleine, prises dans la direction perpendiculaire à celle des fibres.

(2) Dans le premier cas, on maintient le cheveu pendant une demi-heure dans une solution bouillante de carbonate de soude au centième; puis on le lave et on le sèche. Dans le second, on fait séjourner le cheveu dans l'éther sulfurique pendant deux heures, puis on le lave à deux reprises avec de nouvel éther. Dans les deux cas, il importe que toute la matière grasse soit enlevée; car c'est à cette condition seulement que le cheveu pourra prendre, avec la rapidité voulue, l'allongement qui convient à l'état hygrométrique de l'air dans lequel il se trouve.

légère dont l'extrémité parcourt un arc gradué. A sa partie supérieure, le cheveu dont il s'agit est engagé et maintenu invariablement dans une pince serrée par une vis de pression.

Quand le cheveu se raccourcit, la traction qu'il exerce relève l'aiguille; lorsqu'il s'allonge, c'est le poids p qui la fait descendre.

Graduation. — Pour établir la graduation de l'hygromètre de Saussure, on commence, comme pour le thermomètre à mercure, par former deux points fixes, celui de l'humidité extrême et celui de la sécheresse absolue.

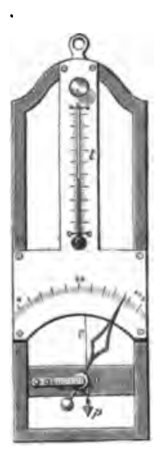


FIG. 122. — Hygromètre de Saussure.

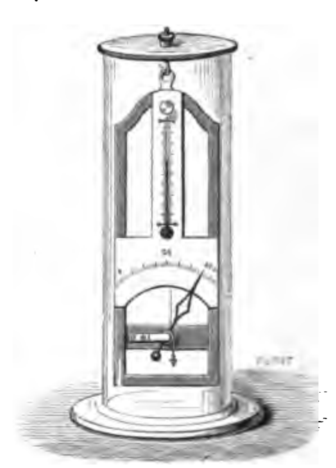


FIG 123. — Hygromètre de Saussure disposé pour la graduation.

On obtient le premier en plaçant tout l'appareil sous une cloche de verre (fig. 123), dont les parois intérieures ont été mouillées avec une petite quantité d'eau. L'air se sature; le cheveu s'allonge, et, en moins de deux heures, l'aiguille du cadran a pris une position fixe. On marque 100° le point du cadran où s'arrête l'aiguille dans cette atmosphère humide.

Quant au second point fixe, on le détermine en transportant l'hygromètre sous une cloche dont on dessèche l'air au moyen de substances très-avides d'eau, telles que le chlorure de calcium, la chaux vive, le carbonate de potasse calciné. L'opération est longue, et ce n'est qu'au bout d'une vingtaine de jours que l'aiguille

prend une position fixe. On marque 0° le point du cadran où elle s'arrête dans cette atmosphère sèche (1).

Les deux points fixes étant ainsi obtenus, on divise l'intervalle qui les sépare en cent parties égales, qui sont les degrés de l'hygromètre.

Il ne faut pas confondre ces degrés de l'hygromètre avec les degrés qui expriment les divers états hygrométriques de l'air. L'expérience montre, en effet, qu'il n'existe aucune proportionnalité entre les uns et les autres, et la différence est même si marquée sous ce rapport que, quand l'air renferme la moitié de la vapeur qui est nécessaire pour le saturer, l'hygromètre, au lieu de marquer 50°, indique le degré 72°.

Table de relation entre les degrés de l'hygromètre et les états hygrométriques de l'air. — Pour connaître immédiatement l'état hygrométrique correspondant à chacun des degrés de l'hygromètre, on peut employer la méthode simple et précise indiquée par Gay-Lussac.

On place l'hygromètre sous une cloche renfermant un mélange d'eau et d'acide sulfurique à la température t, et l'on note le degré qu'il indique, quand l'aiguille du cadran a pris une position fixe. D'un autre côté, on introduit dans le vide du baromètre une petite quantité du même mélange, et on mesure la tension f que possède sa vapeur à la même température t. Cette tension est nécessairement plus petite que la tension F qui appartient à la vapeur d'eau pure dans la même condition de température t. On cherche la valeur de cette dernière dans les tables de forces élastiques, et on a ainsi les deux termes du rapport $\frac{f}{F}$ qui représente l'état hygrométrique de l'air correspondant au degré marqué par l'hygromètre.

En répétant ce mode d'expériences avec des dissolutions acides plus ou moins concentrées, on arrive à former les différents termes de la table de relation qu'il s'agissait de construire (2).

(1) On observe que ces deux points fixes sont indépendants de la température. L'aiguille revient toujours au 0° dans un air absolument sec, de même qu'elle retourne toujours au point 100° dans un air absolument humide. Il en faut conclure que, dans l'air saturé, le cheveu absorbe toujours la même quantité d'eau, quelles que soient la température et la densité de la vapeur.

(2) Une table de relation ainsi obtenue n'est rigoureusement exacte que pour la tem-

Mode opératoire. — 1° Dégager le petit poids p qui maintient le cheveu tendu (1) : celui-ci prend, en quelques minutes, la dimension qui lui est assignée par l'état hygrométrique de l'air. Noter le point du cercle où s'arrête l'aiguille, quand elle a pris sa position définitive. On a ainsi le degré de l'hygromètre ;

2° Consulter la table de relation pour savoir à quel état hygrométrique correspond le degré de l'hygromètre que l'on a observé. On a ainsi l'état hygrométrique E ;

La connaissance de E entraîne nécessairement celle de f ; car si l'on a $E = \frac{f}{F}$, on a également $f = EF$.

Inconvénients de l'hygromètre de Saussure. — Malgré tout le soin apporté dans les tables de graduation, les hygromètres de Saussure sont rarement comparables entre eux. La provenance du cheveu, la manière dont il a été dégraissé, l'altération qu'il éprouve avec le temps, sont autant de circonstances qui influent sur la marche des hygromètres et qui établissent de notables divergences dans leurs indications respectives. De là résulte qu'au lieu d'une seule table de relation, pouvant s'appliquer à tous les hygromètres de Saussure indistinctement, il est nécessaire de construire une table spéciale pour chaque appareil en particulier. C'est afin d'éviter aux physiciens l'obligation de répéter, pour chaque appareil, la série des expériences faites par Gay-Lussac, que M. Regnault a donné une table des tensions de la vapeur émises, aux températures ordinaires de l'atmosphère, par des solutions d'acide sulfurique dans l'eau en proportions définies (2). Il suffit de les introduire successivement dans la cloche, de noter les indications de l'hygromètre, et de diviser, pour chacune d'elles, la force élastique de la vapeur qu'émet la solution, par la force élastique maximum de la vapeur d'eau pure à la même température.

La complication qu'entraînent ces tables et cette étude prélimi-

pérature t à laquelle les expériences ont été faites. Il est nécessaire de faire un certain nombre de tables semblables, à des températures diverses, et comprises entre les limites habituelles des variations de température du lieu d'observation.

(1) Ce petit poids p, que la figure 122 représente comme suspendu en permanence, ne l'est, en réalité, qu'au moment des expériences. Quand l'appareil est au repos, il se trouve engagé dans un ressort qui l'empêche de presser sur la poulie, et de tendre le cheveu.

(2) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, XV, 179.

naire est un inconvénient grave de l'hygromètre de Saussure, dont l'usage, d'ailleurs, est presque abandonné aujourd'hui.

§ 2. — Hygromètre de Daniell.

Principe. — Quand un corps se refroidit graduellement dans l'atmosphère, il abaisse la température des couches d'air qui sont en contact avec lui. La vapeur d'eau que ces couches renferment ne diminue, par le fait de leur refroidissement, ni de quantité, ni de force élastique (1) : il arrive donc un moment où la saturation a lieu; et si, à partir de ce moment, la température continue à décroître, une portion de la vapeur se précipite sur la surface refroidie, et la couvre d'un *dépôt de rosée.*

Supposons que la température de l'air, dans les points où il n'est pas influencé par le corps qui se refroidit, soit T, et supposons, d'un autre côté, qu'il faille abaisser la température de cet air à t pour que la vapeur devienne saturante, c'est-à-dire pour que le point de rosée se forme :

Si F représente la force élastique maximum de la vapeur d'eau à T; si f représente la force élastique maximum de la vapeur d'eau à t; l'état hygrométrique E de l'air sera donné évidemment par la relation $E = \frac{f}{F}$.

En pareil cas, les deux valeurs de f et de F sont données l'une et l'autre par la table des forces élastiques maximum de la vapeur d'eau, et le principe de l'opération consiste à déterminer avec exactitude la température t à laquelle se forme le point de rosée correspondant à f (2).

(1) En effet, pendant tout le temps que dure le refroidissement, la force élastique de l'air refroidi reste nécessairement égale à celle de l'air non refroidi, puisque ces deux gaz communiquent librement l'un avec l'autre. D'un autre côté, on sait que la force élastique d'un mélange de gaz et de vapeur est toujours égale à la somme de leurs forces élastiques isolées. Et comme l'air conserve une tension constante, puisque l'accroissement qui résulte de sa diminution de volume compense le décroissement qui provient de son abaissement de température, il faut, de toute nécessité, que la tension de la vapeur soit elle-même invariable.

On peut donc dire que, lorsque l'air se refroidit, la tension de la vapeur qu'il contient demeure constante jusqu'au point de saturation; et, à ce point, cette tension est la même qu'avant le refroidissement.

(2) Le principe de l'hygromètre de Daniell est incontestable. Mais sa rigoureuse application exige que la température t représente, non-seulement la température du corps qui se refroidit, mais aussi celle de la couche d'air qui l'enveloppe.

Description de l'appareil. — L'hygromètre de Daniell (fig. 124) se compose d'un tube de verre deux fois recourbé, dont les deux branches sont très-inégales et terminées chacune par une boule. La boule A qui termine la grande branche est en verre bleu ou noir. Sa surface doit être aussi brillante que possible ; car c'est sur elle qu'on doit observer le dépôt de rosée. Elle contient une certaine quantité d'éther dans lequel plonge le thermomètre *t*, qui doit donner la température de la couche d'air refroidie. L'appareil est, d'ailleurs, complétement purgé d'air, en sorte que l'éther liquide n'ayant à supporter d'autre pression que celle de sa propre vapeur, entre en ébullition et distille, dès que celle-ci est condensée par refroidissement. L'autre boule B est recouverte d'une gaze ou d'une mousseline. Sur le pied de l'instrument se trouve un second thermomètre T, destiné à donner la température de l'atmosphère non refroidie.

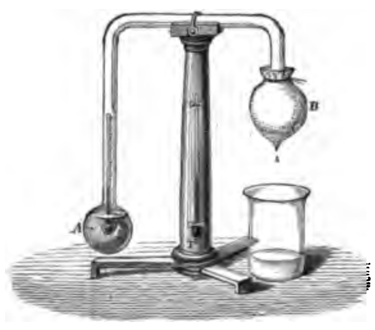


FIG. 124. — Hygromètre de Daniell.

Mode opératoire. — 1° Refroidir la boule B en versant quelques gouttes d'éther sur la mousseline qui la recouvre. L'éther placé dans l'intérieur de la boule A, supportant une pression de plus en plus faible, s'évapore de plus en plus rapidement, et produit de plus en plus de froid. Le thermomètre qui plonge dans sa masse s'abaisse graduellement.

2° Observer avec soin la surface nette et brillante de la boule A ; et, au moment précis où cette surface commence à se ternir par un dépôt de rosée, noter la température *t* indiquée par le thermomètre intérieur. Cette température est celle du point de rosée ou du point de saturation de l'air (1).

3° Noter la température T indiquée par le thermomètre exté-

(1) Le refroidissement produit par l'évaporation de l'éther, s'opérant de l'intérieur l'extérieur, il y a à craindre que la température *t* indiquée par le thermomètre intérieur soit plus basse que celle de la couche d'air qui a le contact de la boule, et dans laquelle s'est formé le dépôt. Pour corriger cet effet, on note, dans une seconde obser-

rieur, comme étant celle de l'air non refroidi dans lequel se fait l'observation.

4° Chercher sur la table des forces élastiques de la vapeur d'eau à saturation, celle qui correspond à la température t, et celle qui correspond à la température T. En appelant la première f et la seconde F, leur rapport $\frac{f}{F}$ exprime la fraction de saturation de l'air, ou l'état hygrométrique E.

Inconvénients de l'hygromètre de Daniell. — L'hygromètre de Daniell laisse beaucoup à désirer au point de vue de l'exactitude des résultats qu'il fournit. Indépendamment de la difficulté qu'on a à saisir nettement la formation du point de rosée, on n'est pas parfaitement sûr que le thermomètre plongé dans l'éther qui se refroidit donne exactement la température qui correspond au point de rosée. Cela tient à ce que c'est surtout la couche superficielle de l'éther qui se refroidit par le fait de la volatilisation; tandis que le réservoir du thermomètre plonge toujours plus ou moins dans les couches sous-jacentes dont la température est plus élevée.

§ 3. — Hygromètre de M. Regnault.

Principe. — Le principe de l'hygromètre de M. Regnault est exactement le même que celui de l'hygromètre de Daniell. La seule différence est dans les dispositions qui ont été adoptées pour en rendre l'application plus facile et plus sûre.

Un liquide volatil, l'éther par exemple, est renfermé dans un vase métallique, et on le fait traverser par un courant d'air qui y produit une évaporation rapide. L'agitation constante du liquide garantit l'uniformité de température dans toute sa masse; et comme on peut à volonté accélérer, retarder ou arrêter le courant d'air, il est facile, une fois le premier dépôt de rosée obtenu, de faire osciller la température entre deux limites très-rapprochées pendant un temps suffisant pour assurer la communication de la tem-

ration, la température t' à laquelle le point de rosée disparaît, et l'on prend alors la moyenne $\frac{t+t'}{2}$ des températures d'apparition et de disparition de la rosée. Cette indication moyenne est plus exacte.

pérature de l'appareil à la couche d'air voisine. D'autre part, tandis que cette communication a lieu, l'équilibre s'établit également entre la vapeur contenue dans la couche d'air qui est en contact avec le vase froid, et la force élastique de la vapeur contenue dans l'atmosphère ambiante. Les deux conditions indiquées plus haut se trouvent donc satisfaites.

Description de l'appareil. — L'hygromètre de M. Regnault (fig. 125) se compose essentiellement de deux gros tubes de verre B,B', terminés à leur partie inférieure par des dés d'argent A,A', à parois minces et très-polies. Deux thermomètres très-sensibles (1), et bien comparables C,C', plongent dans les deux tubes, et en indiquent à tout instant la température.

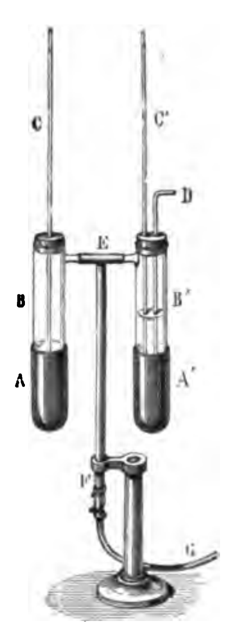


Fig. 125. — Hygromètre de M. Regnault.

Le tube B', qui est le véritable tube d'essai, contient de l'éther : le bouchon qui le ferme est percé de deux ouvertures, et soutient, indépendamment du thermomètre très-sensible dont il vient d'être question, uu tube à gaz D, ouvert à ses deux extrémités, et qui plonge, par sa partie inférieure, dans l'éther que le tube renferme. Un autre tube E, servant de support aux deux vases B,B', est creux dans la partie qui regarde le tube d'essai B', et le fait communiquer, par l'intermédiaire d'un second tube creux EF et d'un caoutchouc G, avec la partie supérieure d'un aspirateur ordinaire rempli d'eau et muni d'un robinet.

Le tube B est vide et ne communique pas avec l'aspirateur; on l'appelle *tube témoin* : il contient un thermomètre destiné à faire connaître la température de l'air au moment de l'expérience ; et le dé A qu'il porte à sa partie inférieure sert de terme de comparaison pour saisir avec plus de certitude le moment

(1) Les thermomètres qui sont en usage dans le laboratoire des travaux pratiques sont gradués en cinquièmes de degré, et permettent d'apprécier facilement les dixièmes de degré.

où le dé A′ commence à se ternir par la formation du point de rosée.

Lorsqu'on cherche une grande précision dans le résultat, l'observation se fait à l'aide d'une lunette placée à quatre ou cinq mètres de l'appareil. A cette distance, l'observateur n'exerce aucune influence ni sur l'air, ni sur les thermomètres ; et, en manœuvrant convenablement le robinet de l'aspirateur, il peut, à son gré, ralentir l'évaporation de l'éther, et rendre le froid qu'elle produit aussi lent et aussi régulier qu'il le désire. Du reste, l'étendue du champ de la lunette lui permet d'embrasser d'un seul coup d'œil les deux dés de l'appareil, et de connaître avec précision l'instant où leur surface cesse d'avoir le même éclat.

Mode opératoire. — 1° Introduire de l'éther dans le tube d'essai B′ jusqu'à deux ou trois centimètres au-dessus du dé d'argent. Ajuster le bouchon, et attendre que les deux thermomètres indiquent exactement la même température.

2° Remplir d'eau l'aspirateur, et adapter à sa tubulure supérieure le caoutchouc G qui fait communiquer son atmosphère avec celle du tube B′.

3° Les choses étant ainsi disposées, et les deux thermomètres C,C′, marquant très-exactement la même température, ouvrir le robinet de l'aspirateur : l'eau s'écoule et provoque une aspiration d'air qui entre dans l'hygromètre par le tube D, traverse l'éther, détermine son évaporation et produit du froid. On règle le courant d'eau et, par suite, le courant d'air, de manière à rendre l'abaissement de température assez lent et assez régulier, pour qu'on puisse saisir facilement le moment où la rosée se dépose sur la paroi extérieure du tube d'essai. Noter alors le degré t' indiqué par le thermomètre qui plonge dans le tube à éther, et le degré t indiqué par celui qui plonge dans l'autre tube.

4° Fermer le robinet de l'aspirateur, et laisser le tube à éther reprendre la température extérieure : Il arrive un moment où la rosée disparaît. Noter alors la température t'' indiquée par le thermomètre. En prenant la moyenne $\frac{t'+t''}{2}$ des deux températures auxquelles la rosée se forme et disparaît, on a assez exactement la température du point de rosée.

Par un calcul analogue à celui de l'hygromètre de Daniell, on arrive à déterminer l'état hygrométrique de l'air : $E = \frac{f}{F}$.

Avantages de l'hygromètre de M. Regnault. — 1° On peut régler la rapidité d'évaporation de l'éther et, par suite, saisir avec plus d'exactitude le moment précis de la formation du point de rosée ;

2° On n'a pas à craindre que la respiration de l'observateur, ou que l'éther hydraté dont on fait habituellement usage, introduise accidentellement de la vapeur d'eau dans les couches d'air qu'il s'agit de soumettre à l'essai hygrométrique ;

3° Enfin, au moyen d'un courant suffisamment rapide, il est toujours possible d'obtenir le point de rosée, résultat qu'on ne peut atteindre avec l'hygromètre de Daniell, quand l'atmosphère est très-chaude et très-sèche.



Fig. 126. — Psychromètre.

§ 4. — Psychromètres.

Les psychromètres (ψυχρος, froid, μετρον, mesure) sont des appareils destinés, comme les hygromètres proprement dits, à faire connaître l'état hygrométrique de l'air. Ils reposent sur ce principe, bien connu des physiciens, que le froid qu'éprouve un thermomètre dont le réservoir est entouré d'un linge mouillé dépend de la rapidité plus ou moins grande de l'évaporation de l'eau, laquelle dépend à son tour du degré plus ou moins grand d'humidité de l'air.

Le psychromètre le plus simple (fig. 126) se compose de deux thermomètres très-sensibles et parfaitement comparables TT', disposés parallèlement sur un même support. L'un de ces thermomètres, T', a son réservoir enveloppé d'un linge que l'on maintient constamment humide, au moyen d'une mèche de coton communiquant avec un réservoir intermédiaire R. L'autre thermomètre T a son réservoir sec et nu. Si t représente la température

du thermomètre sec, la température t' du thermomètre humide sera inférieure à t, et la différence $t-t'$ sera d'autant plus grande que l'évaporation sera plus rapide, ou, ce qui est la même chose, que l'air sera plus sec. Il est à remarquer, toutefois, que la rapidité de l'évaporation ne dépend pas seulement de l'état hygrométrique de l'air, mais de certaines circonstances dont il faut tenir compte, si l'on veut arriver à des résultats quelque peu précis.

M. August, de Berlin, a proposé, pour interpréter les indications du psychromètre, une formule que M. Regnault a eu l'occasion de contrôler dans ses recherches sur l'hygrométrie. Cet habile physicien a reconnu que la formule d'August ne conduisait pas toujours à des résultats parfaitement exacts, et voici celle qu'il a indiquée comme pouvant la remplacer avec avantage.

Soient :

x... tension de la vapeur d'eau contenue dans l'air, au moment de l'expérience;

F... tension maxima de cette vapeur, pour la même température;

H... pression atmosphérique, donnée par le baromètre;

A... constante qui varie entre 0,00074 et 0,00128, et que l'on détermine par une expérience préalable (1);

On a pour la valeur de x :

$$x = F - A\,(t - t')\,H.$$

Cette formule, toute empirique qu'elle est, représente d'une manière assez exacte les résultats de l'observation; mais elle a l'inconvénient grave d'exiger, pour chaque cas particulier, la détermination barométrique H, et celle d'une constante A qui varie selon l'exposition de l'instrument, et qu'il faut déterminer de nouveau, chaque fois qu'il est installé dans une position nouvelle.

Le psychromètre est employé régulièrement dans certains ob-

(1) A cet effet, le psychromètre étant installé à la place qu'il doit conserver, et garanti, autant que possible, contre les courants d'air trop rapides, on observe simultanément t, t' et H, puis l'on consulte la table des forces élastiques à saturation pour connaître la valeur de F. On détermine, d'un autre côté, la tension x au moyen de l'hygromètre de M. Regnault. On a alors toutes les données de la formule, à l'exception de A, qui s'en déduit facilement.

servatoires. Il a l'avantage d'être facile à consulter et de n'exiger aucune manipulation particulière.

§ 5. — Hygromètre chimique.

La détermination de l'état hygrométrique de l'air peut être obtenue par un moyen purement chimique, qui consiste à faire passer un volume connu d'air sur une substance très-avide d'eau.

L'hygromètre chimique (fig. 127) comprend quatre tubes en U,

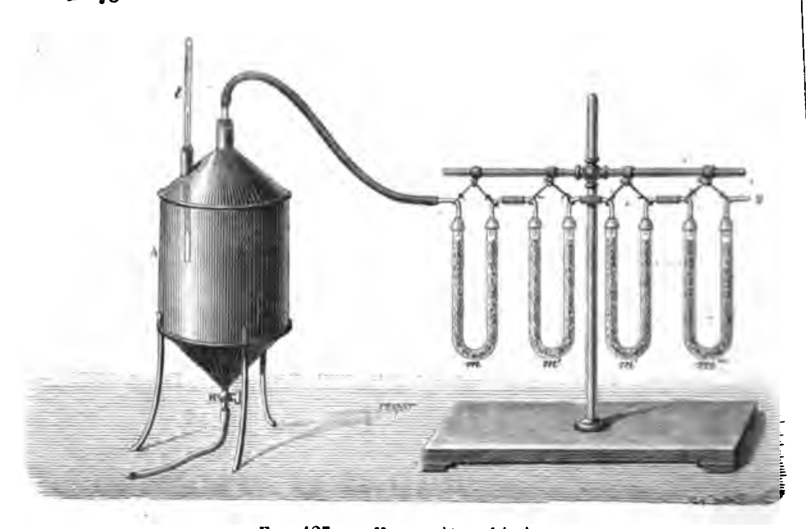


Fig. 127. — Hygromètre chimique.

remplis de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. Ces tubes sont reliés entre eux par des caoutchoucs parfaitement joints, et le système total se relie à son tour avec un aspirateur A, de capacité connue. Lorsqu'on fait couler l'eau de l'aspirateur en ouvrant le robinet R, une quantité d'air correspondant à celle de l'eau écoulée pénètre dans le système desséchant par le petit tube ouvert *o*, et dépose sur la ponce sulfurique des deux premiers tubes $m'''m''$ toute la vapeur d'eau que cet air renferme à l'état de dissolution. Le troisième tube m' est destiné à retenir les portions de vapeur d'eau qui, dans le cas d'un écoulement trop rapide, pourraient échapper à l'action absorbante des deux premiers. Quant

au quatrième tube *m*, son objet est de recevoir les vapeurs aqueuses qui pourraient provenir de l'aspirateur, et d'empêcher qu'elles ne viennent augmenter le poids des trois premiers tubes. A l'intérieur de l'aspirateur, plonge le réservoir d'un thermomètre *t* qui donne à tout instant la température, soit de l'eau qui le remplit au début de l'expérience, soit de l'air qui la remplace, quand l'expérience est terminée.

Mode opératoire. — 1° Fermer le robinet R de l'aspirateur et remplir celui-ci d'eau à la température ambiante ;

2° Peser, avec la précision du milligramme, les trois tubes $m'm''m'''$ et noter le poids P auquel cette pesée correspond. Relier ensuite ces trois tubes avec le quatrième, et celui-ci avec l'aspirateur (1);

3° Ouvrir le robinet R, en ayant soin que l'écoulement se fasse d'une façon lente et régulière (2). Lorsque l'eau qui remplit l'aspirateur se sera complétement écoulée jusqu'au trait de jauge qui limite le volume connu V, fermer le robinet R et arrêter l'opération ;

4° Détacher les tubes $m'm''m'''$ et prendre de nouveau leur poids collectif P' avec la précision du milligramme.

$P' - P = p$ représente le poids de vapeur d'eau qui se trouvait contenu dans un volume V de l'air soumis à l'essai.

Du poids de la vapeur d'eau contenue dans l'air on peut déduire la valeur de f qui représente sa tension actuelle. En effet, 0,622 exprimant la densité de la vapeur d'eau, le poids p de la vapeur absorbée dans l'expérience peut se représenter par la formule $p = V \times 1{,}293 \times 0{,}622 \times \frac{f}{760} \times \frac{1}{1+\alpha t}$. Or, si p et V sont connus, on peut déduire f de l'équation $f = \frac{p\,(1+\alpha t)\,760}{V\,(1{,}293 \times 0{,}622)}$.

Et si, enfin, on consulte la table des forces élastiques de la vapeur d'eau à saturation pour connaître F, on en peut déduire l'état hygrométrique de l'air par l'expression $E = \frac{f}{F}$.

(1) Comme le volume de l'eau écoulée doit servir de mesure au volume d'air sur lequel a porté l'opération, il importe que toutes les jointures soient parfaitement hermétiques, et qu'aucune parcelle d'air ne puisse pénétrer dans l'aspirateur autrement que par l'ouverture *o* du tube m'''.

(2) Il pourrait arriver, en effet, si l'écoulement de l'eau était trop brusque ou trop rapide, que l'air, appelé dans l'appareil, traversât les tubes sans se dépouiller complétement de l'humidité qu'il renferme.

Ainsi l'emploi de l'hygromètre chimique permet de résoudre les diverses questions relatives à l'hygrométrie, et notamment celle qui est posée comme simple déduction dans les termes mêmes de la manipulation actuelle. Mais si les indications que donne ce procédé sont rigoureuses, le temps considérable qu'il exige pour chaque expérience ne permet pas de l'appliquer à des observations journalières, fréquemment répétées. Aussi ne s'en sert-on que pour contrôler les indications fournies par les hygromètres physiques que nous avons précédemment décrits, et qui sont les seuls habituellement en usage. Le moyen d'effectuer cette comparaison est simple : on place l'hygromètre qu'il s'agit de vérifier à côté de l'orifice d'aspiration de l'hygromètre chimique, et on l'observe à des intervalles très-rapprochés. De ces observations on déduit une série de valeurs successives de f, et l'on examine si la somme des poids qu'elles permettent de calculer est égale au poids de la vapeur qui s'est réellement déposée dans les tubes à ponce sulfurique de l'appareil chimique.

Quantité pondérale de vapeur d'eau contenue dans un litre d'air. — Cette détermination à laquelle on se trouve conduit directement, quand on fait usage de l'hygromètre chimique, peut être obtenue par déduction au moyen des hygromètres physiques. Il suffit de connaître avec certitude la force élastique f de la vapeur d'eau contenue dans l'air, et la température t à laquelle elle se trouve au moment de l'observation. Nous avons dit comment on pouvait effectuer cette double détermination, soit au moyen du psychromètre, soit à l'aide des hygromètres de Saussure, de Daniell ou de M. Regnault.

Sachant alors qu'un litre d'air sec pèse $1^{gr},293$ à $0°$ et à 760^{mm}, on calcule ce qu'il pèserait à la température t et à la pression f. Et comme, dans les mêmes conditions de température et de pression, la densité de la vapeur d'eau est égale aux 5/8 de celle de l'air, il ne reste plus qu'à prendre les 5/8 du nombre obtenu pour avoir le poids p de la vapeur d'eau contenue dans un litre d'air. On a ainsi :

$$p = 1{,}293 \times \frac{f}{760} \times \frac{1}{1+at} \times \frac{5}{8}$$

Données d'une expérience pratiquée au moyen de l'hygromètre de Saussure, en vue de connaître le poids de vapeur d'eau contenue dans un litre d'air.

Soient :

d...	degré de l'hygromètre....................	75°
E...	état hygrométrique correspondant à ce degré, d'après la table de relation.........	0,538
t...	température de l'air extérieur............	+ 12°
F...	force élastique de la vapeur d'eau à saturation pour $t = +12°$....................	$10^{mm},46$
f...	$= E \times F = 0,538 \times 10^{mm},46$..............	$5^{mm},63$

D'après ce qui a été dit précédemment, le poids de la vapeur d'eau contenue dans un litre d'air est :

$$p = 1^{gr},293 \times \frac{5,63}{760} \times \frac{1}{1,044} \times \frac{5}{8} = 0^{gr},00574.$$

Données d'une expérience pratiquée au moyen de l'hygromètre de M. Regnault, en vue de connaître le poids de vapeur contenue dans un litre d'air.

Soient :

t'...	température du point de rosée $\left(\frac{t'' + t'''}{2}\right)$..	+ 12°
f...	tension maxima de la vapeur d'eau à + 12°.	$10^{mm},46$
t...	température de l'air ambiant.............	+ 20°
F...	tension maxima de la vapeur d'eau à + 20°.	$17^{mm},39$

Le poids de la vapeur d'eau contenue dans un litre d'air est :

$$p = 1^{gr},293 \times \frac{10,46}{760} \times \frac{1}{1,073} \times \frac{5}{8} = 0^{gr},01036.$$

Les données fournies par l'hygromètre de M. Regnault permettent d'obtenir l'état hygrométrique qui leur correspond. Soient, en effet, d'après la table des forces élastiques de la vapeur d'eau à saturation :

F...	tension maxima de la vapeur d'eau à + 20°.	$17^{mm},39$
f...	tension maxima de la vapeur d'eau à + 12°.	$10^{mm},46$

On a, d'après la définition de l'état hygrométrique :

$$E = \frac{f}{F} = \frac{10,46}{1,739} = 0,602.$$

En comparant l'air de cette seconde expérience, qui était à $+20°$, avec l'air qui avait fait le sujet de la première, et dont la température était $+12°$ seulement, on voit qu'il contenait, sous le même volume, un poids de vapeur d'eau presque double ($0^{gr},0103$ au lieu de $0^{gr},0057$) ; et que, cependant, son état hygrométrique était à peine plus considérable (0,602 au lieu de 0,538). Ce résultat confirme ce que nous avons dit au commencement de cet article, à savoir que l'état hygrométrique de l'air n'est nullement en proportion avec la quantité absolue de vapeur d'eau qu'il renferme, mais qu'il dépend uniquement du rapport qui existe entre cette quantité et celle que l'air pourrait contenir s'il en était saturé pour la même température.

Poids d'un volume déterminé d'air humide. — Soit un volume V d'air humide à la température t, à la pression H et à l'état hygrométrique E. Si l'on représente par F la tension maxima de la vapeur d'eau à t, la tension f qu'elle possède dans les conditions actuelles est évidemment $f = FE$.

Or, dans le problème, tel qu'il est posé, on peut considérer que le volume V d'air humide se compose d'un volume V d'air sec à la pression $H-f$, et d'un volume V de vapeur d'eau à la pression f. On a alors, en représentant par P le poids de l'air sec, et par p le poids de la vapeur :

$$P = V\,1{,}293.\frac{H-f}{760}.\frac{1}{1+at}$$

$$p = V\,1{,}293.\frac{f}{760}.\frac{1}{1+at}.\frac{5}{8}$$

Le poids du volume V d'air humide n'est autre chose que la somme de ces deux quantités. On a ainsi :

$$P+p = V\,1{,}293.\frac{1}{1+at}\left[\frac{H-f+\frac{5}{8}f}{760}\right]$$

ou, en simplifiant :

$$P+p = \frac{V\,1{,}293}{1+at}\left[\frac{H-\frac{3}{8}f}{760}\right]$$

Utilité des déterminations hygrométriques. — Il est à peine nécessaire de faire ressortir l'intérêt que présentent toutes les

questions soulevées par la manipulation actuelle. Soit que le pharmacien ait à évaporer des liqueurs extractives, soit qu'il ait à sécher des substances médicamenteuses en vue d'en assurer la conservation, il est obligé de compter, à tout instant, avec l'état hygrométrique de l'air dans lequel il opère. Il faut qu'il sache bien que cette évaporation et cette dessiccation seront d'autant plus rapides et d'autant plus complètes, que l'air au sein duquel elles auront lieu sera plus éloigné de son point de saturation.

De même il existe une foule de substances très-avides d'eau, dites substances *hygrométriques*, que l'on ne parvient à conserver que dans un air suffisamment sec. Il est nécessaire que le pharmacien soit toujours à même d'apprécier et de connaître les conditions particulières où elles se trouvent placées. Ici, comme dans la plupart des questions relatives à l'hygrométrie, c'est surtout l'état d'humidité de l'air qu'il importe de connaître; car c'est moins par sa quantité absolue que par la tendance qu'elle a à se précipiter, que la vapeur agit sur les substances hygrométriques ou déliquescentes dont elle a le contact.

CINQUIÈME SECTION

TRANSMISSION DE LA CHALEUR RAYONNANTE

La chaleur peut se propager dans l'intérieur des corps par *voie de contact* et par *voie de rayonnement*. Par voie de contact, la transmission se fait de molécule à molécule; elle est lente et successive. Par voie de rayonnement, elle traverse les molécules sans les échauffer; elle est rapide et pour ainsi dire instantanée.

On dit qu'un corps est *diathermane* quand il laisse passer librement la chaleur, de même qu'on dit qu'il est *diaphane* quand il laisse passer librement la lumière. Cette faculté, toutefois, n'est pas absolue : elle admet des degrés dans l'un comme dans l'autre cas; et c'est en ayant égard aux différences qu'elle présente, dans le cas de la chaleur, qu'on arrive à déterminer ce qu'on appelle le *pouvoir diathermane* des corps. Quelques mots d'explication sont ici nécessaires :

Lorsqu'un faisceau de rayons calorifiques vient à rencontrer la surface d'un corps, que ce corps soit transparent ou opaque, que l'incidence soit perpendiculaire ou oblique, l'observation montre qu'il se divise en quatre parties distinctes, comme ferait un faisceau de rayons lumineux :

1° Une première partie se réfléchit régulièrement, en suivant les lois bien connues de la réflexion spéculaire. Si l'on représente par 100 le nombre des rayons calorifiques qui viennent frapper la surface, et par r celui des rayons qui sont réfléchis spéculairement, la fraction $\frac{r}{100}$ représente le pouvoir réflecteur dans les conditions de l'expérience.

2° Une seconde portion des rayons incidents se réfléchit irrégulièrement, et se diffuse dans toutes les directions environnantes. Si d représente le nombre des rayons ainsi disséminés par l'effet d'une réflexion irrégulière, la nouvelle fraction $\frac{d}{100}$ exprime le *pouvoir diffusif* dans les mêmes conditions.

3° Une troisième partie de la chaleur incidente pénètre dans l'intérieur du corps, est absorbée par lui, et contribue à son échauffement. Si *a* représente la quantité de chaleur ainsi absorbée, la fraction $\frac{a}{100}$ exprime le *pouvoir absorbant* dans les mêmes conditions que précédemment.

4° Enfin, une quatrième portion de la chaleur incidente traverse la substance sous forme de *chaleur rayonnante*, sans contribuer à son échauffement (1). En représentant par δ le nombre des rayons qui traversent ainsi le corps sans l'échauffer, $\frac{\delta}{100}$ exprime le *pouvoir diathermane* de ce corps. C'est cette dernière quantité $\frac{\delta}{100}$ que l'étude actuelle a pour but de déterminer.

Deux corps peuvent être également transparents pour la lumière, et posséder cependant des pouvoirs diathermanes fort inégaux. L'eau la plus limpide transmet moins de chaleur que l'huile la plus colorée; et le sel gemme noirci, qui arrête presque complétement les rayons lumineux, se laisse traverser par les rayons calorifiques avec une facilité incomparablement plus grande que l'alun le plus pur et le plus diaphane.

L'expérience montre, en outre, qu'il existe des différences très-grandes entre les pouvoirs diathermanes des liquides usuels, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles fixes, les huiles volatiles, le chloroforme, le sulfure de carbone, la glycérine, etc. L'observation de ce pouvoir diathermane, soit dans ces liquides eux-mêmes, soit dans leurs mélanges ou leurs solutions, constitue une des études les plus intéressantes et les plus utiles que le pharmacien puisse se proposer.

C'est à ce titre que nous avons cru devoir rassembler dans une manipulation spéciale tous les détails qui se rattachent à la des-

(1) L'existence d'une chaleur rayonnante traversant les corps diathermanes sans les échauffer, comme la lumière traverse les corps diaphanes sans les rendre lumineux, est démontrée par les deux expériences suivantes :

1° Un flux calorifique passe en quantité parfaitement égale à travers une nappe d'eau, que celle-ci soit immobile, ou qu'elle coule assez rapidement pour n'avoir pas le temps de s'échauffer.

2° Une lentille de glace, que l'on expose au soleil, laisse passer assez de chaleur pour enflammer le bois, l'amadou, que l'on place à son foyer. Cependant cette glace ne s'échauffe pas, et sa température reste invariable à 0°, le peu de chaleur qu'elle absorbe n'ayant d'autre effet que celui de produire un commencement de fusion à sa surface.

cription des appareils que cette étude comporte, et à la pratique des procédés que l'expérience a signalés comme étant les plus propres à donner une mesure exacte du pouvoir diathermane dans les liquides.

VINGT-TROISIÈME MANIPULATION

Déterminer, à l'aide de l'appareil de Melloni, le pouvoir diathermane des liquides usuels et de leurs dissolutions.

Supposons que le liquide dont il s'agit d'apprécier le pouvoir diathermane soit contenu entre deux lames de verre mince, à faces exactement parallèles : si nous venons à interposer le système entre une source de chaleur et un appareil thermoscopique destiné à en recevoir l'impression, il est de toute évidence que les rayons transmis seront les seuls que le thermoscope pourra accuser, puisque les autres, complétement arrêtés par le liquide, seront ou absorbés dans sa masse, ou réfléchis à sa surface. Il est vrai que les rayons absorbés, en échauffant peu à peu sa propre substance, lui donneront la faculté d'agir à son tour comme source de chaleur, et d'ajouter son rayonnement propre à celui de la source elle-même. Mais ce second effet, qui a réellement lieu, est très-peu de chose comparé au premier, et l'on a reconnu d'ailleurs qu'il exige un temps beaucoup plus long pour devenir manifeste. Il résulte des expériences que Melloni a faites en très-grand nombre, et dans les circonstances les plus variées, que la chaleur qui traverse les corps diathermanes sous forme rayonnante n'exige jamais plus d'une minute et demie pour produire son effet total, c'est-à-dire pour donner à l'index de l'appareil thermoscopique la position définitive qu'il doit prendre sous cette seule action. Tandis que l'effet résultant du rayonnement de la substance elle-même, en supposant qu'elle soit assez rapprochée de la source pour s'échauffer d'une manière sensible, ne se manifeste jamais qu'au bout d'un temps beaucoup plus long, et toujours supérieur à deux minutes (1).

(1) On reconnaît que la chaleur reçue par l'appareil thermoscopique, pendant les

Description de l'appareil. — L'appareil qui sert à la mesure du pouvoir diathermane des liquides se compose des pièces suivantes :

1° Une petite auge à faces parallèles, formée de la manière suivante : Dans une plaque de verre de 10 à 12 millimètres d'épaisseur PP (fig. 128), on pratique une large échancrure circulaire *e*, qui la perce à jour dans le sens transversal, et une ouverture étroite *i*, qui la sillonne dans le sens longitudinal. Deux lames de verre mince *o*,*o'*, (fig. 129) peuvent s'appliquer exactement sur les deux faces opposées de la plaque, et fermer ainsi les deux extrémités de

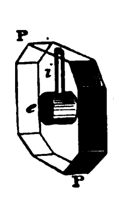


Fig. 128.— Plaque de verre forée, pour auge à liquides.

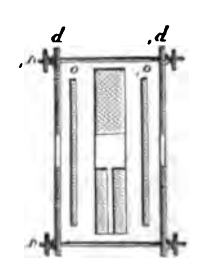


Fig. 129. — Auge à liquides, vue en coupe, avec ses accessoires.

l'échancrure. Pour assurer la parfaite adhérence de ces pièces, on les maintient étroitement unies au moyen de lames métalliques *p*,*p'*, percées d'ouvertures à leurs centres, et serrées elles-mêmes par des vis de pression *v*,*v'*. On introduit le liquide au moyen d'une pipette dont la pointe effilée peut traverser toute l'étendue du sillon étroit, et pénétrer jusque dans la cavité transversale de la plaque

deux premières minutes, représente exclusivement celle qui rayonne de la source à travers la substance interposée, en pratiquant l'expérience suivante :

On prend une lame de verre de quelques millimètres d'épaisseur, ayant une transparence parfaite, et on la place entre la source et le thermoscope. A l'instant même où la source est démasquée, l'index de l'appareil se met en marche, et, en moins d'une minute et demie, il se fixe dans sa position définitive.

On recommence alors l'expérience en recouvrant de noir de fumée l'une des faces de la lame de verre. On augmente ainsi, et dans un très-grand rapport, le pouvoir absorbant de cette lame : elle doit donc s'échauffer beaucoup plus vite que dans le cas précédent. Cependant, lorsqu'on abaisse l'écran pour permettre l'action de la source, l'index devient stationnaire, et ce n'est qu'au bout de trois ou quatre minutes qu'il commence à s'écarter de sa position normale.

Ainsi, il devient possible de séparer et de mesurer la chaleur transmise par les différents corps; mais il importe d'opérer dans des conditions qui puissent garantir l'exactitude des résultats obtenus.

de verre. Quand celle-ci se trouve remplie, on enlève la pipette, on ajuste le bouchon à l'émeril, et l'auge est prête pour l'observation.

2° Une règle horizontale en laiton, graduée en centimètres linéaires, et représentée dans l'appareil complet de la page 305. Cette règle sert de support à différentes pièces que l'on peut placer et fixer à volonté au moyen de vis de pression. Ces pièces sont :

a. Une lampe Locatelli (fig. 130), à mèche pleine et rectangulaire, offrant, comme source de chaleur, l'avantage d'une intensité constante pendant tout le temps de la combustion. Un miroir concave *m*, en laiton poli, est disposé derrière la flamme de cette

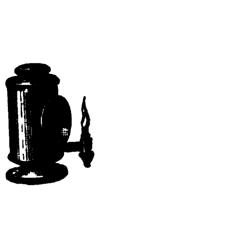


Fig. 130. — Lampe de Locatelli.

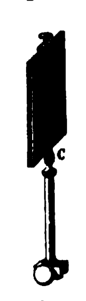


Fig. 131. — Écran athermane, à tige droite.



Fig. 132. — Écran athermane, à tige coudée.

lampe, de manière à renvoyer tous les rayons qu'il reçoit, dans une direction parallèle à l'axe de la règle.

b. Des écrans à tige droite (fig. 131), formés de deux lames de laiton, séparées par une lame d'air. Ces écrans, que l'on a reconnus comme parfaitement athermanes, peuvent s'abaisser latéralement au moyen d'une charnière C, quand on veut démasquer la source et découvrir la pile.

c. Des écrans à tige courbe (fig. 132) destinés, soit à protéger la lampe contre les courants d'air qui feraient vaciller sa flamme, soit à garantir la pile contre les variations de température que ces courants pourraient produire.

d. Un écran à diaphragme (fig. 133), muni d'une ouverture dont on peut faire varier la grandeur, au moyen d'un disque mobile S. Ce disque porte sur son pourtour des trous circulaires de grandeurs différentes que l'on amène successivement au milieu

de l'ouverture de l'écran, pour régler l'étendue du faisceau qui tombe sur la pile.

e. Une tablette horizontale, destinée à soutenir la petite auge contenant le liquide qui doit être soumis à l'essai. Cette tablette (fig. 134) porte, comme les autres pièces, une tige à coulisse *t*, qui



Fig. 133. — Écran à diaphragme.

Fig. 134. — Tablette pour supporter l'auge à liquides.

permet de l'élever ou de l'abaisser à volonté; et une virole de pression V donne le moyen de la fixer au point convenable. La hauteur doit être telle, que l'axe du faisceau calorifique, qui va de

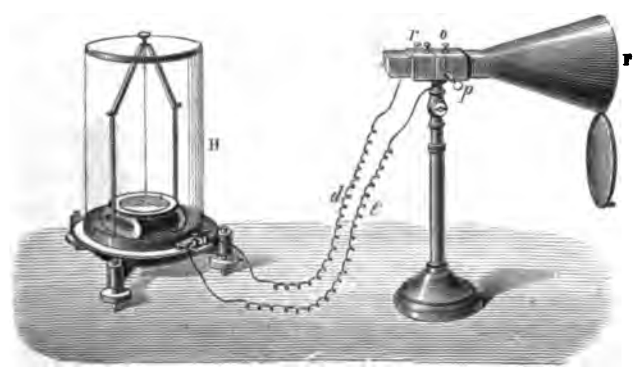


Fig. 135 — Thermomultiplicateur.

la lampe Locatelli à la pile thermoélectrique, passe par le milieu de l'ouverture de l'auge à liquides;

3° Un thermomultiplicateur (fig. 135), destiné à recevoir l'impression calorifique. Cet appareil, dont la sensibilité est extrême, comprend deux pièces essentielles, savoir : une pile thermoélec-

trique *p*, *o*, *r*, qui reçoit le flux de chaleur rayonnante, et un galvanomètre H, qui en détermine l'intensité par l'écart plus ou moins grand de son aiguille (1).

La pile thermoélectrique, représentée à part (fig. 136), com-

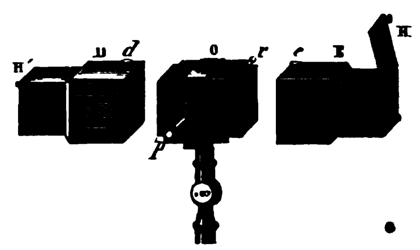


Fig. 136. — Pile thermoélectrique.

prend 25 ou 30 éléments bismuth et antimoine, repliés les uns sur les autres de manière à former un parallélipipède O, dont une

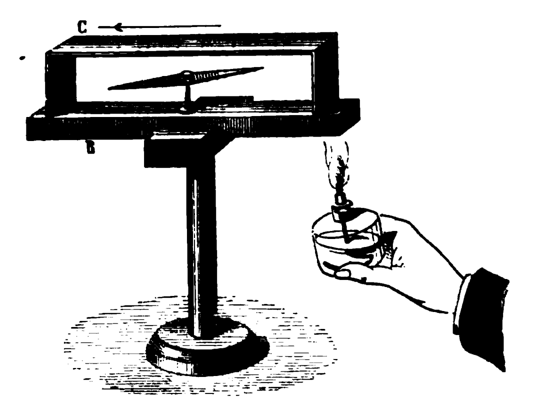


Fig. 137. — Appareil de Seebeck.

des faces renferme les soudures d'ordre pair, tandis que la face opposée renferme les soudures d'ordre impair. Le tout est renfermé dans un étui en cuivre, formé de trois pièces D, O, E, qui peuvent s'emboîter hermétiquement, à l'aide des petites vis de

(1) Le principe du thermomultiplicateur réside tout entier dans l'ancienne expérience de Seebeck sur les courants électriques. Aux deux extrémités d'un barreau de bismuth B (fig. 137) se trouvent soudées les deux extrémités d'une lame rectangulaire de cuivre C. Dans l'intervalle que laissent entre elles ces deux lames, on dispose une aiguille aimantée qui se place d'elle-même dans le plan du méridien magnétique. On fait tourner le cadre de l'appareil autour de son axe vertical, jusqu'à ce qu'il se trouve

pression *d*, *e*, et qui se terminent aux deux extrémités par deux opercules H, H', destinés à soustraire, quand on le veut, les faces de la pile aux actions extérieures. Quand un faisceau calorifique vient frapper une des faces de cette pile, il se produit à l'instant même un courant dont le sens et l'intensité peuvent être facilement appréciés. Le cône évasé F, qui termine une des faces de la pile dans le thermomultiplicateur de la figure 135, a pour objet de concentrer sur cette face les radiations émanées d'une source à large surface.

Le galvanomètre H, qui complète le thermomultiplicateur, est le même que celui qui sert à la mesure des courants hydroélectriques. Il en diffère seulement en ce que le fil qui est enroulé autour du châssis est gros et court, au lieu d'être fin et long. Il importe, en effet, qu'il livre un passage facile aux deux fluides que la pile développe, et qui tendent sans cesse à se réunir par l'intérieur de cette pile, en raison du peu de résistance qu'elle leur offre.

Au moment des expériences, le galvanomètre et la pile sont reliés l'un à l'autre au moyen de deux fils conducteurs *d*, *t*, recouverts de soie, aboutissant, par une de leurs extrémités, aux deux bornes *p*, *r*, de la pile, et, par l'autre, aux deux bornes du galvanomètre.

On a observé que pour certaines limites qui ne sont jamais dépassées dans les recherches sur la chaleur rayonnante, l'intensité du courant qui se produit dans la pile est proportionnelle à la différence de température. Lors donc que la pile demeure en équilibre sous l'influence du flux calorifique qui frappe une de ses faces, elle reçoit à chaque instant une quantité de chaleur égale à celle qu'elle perd par son propre rayonnement. Et comme cette dernière est proportionnelle, d'après la loi de Newton, à l'excès de la température de la face échauffée sur celle de l'air ambiant, c'est-à-dire à la différence de température des soudures, on en peut déduire que l'indication thermoscopique, ou, ce qui est la même chose, l'intensité du courant produit est proportionnelle à la quantité de chaleur reçue par l'instrument.

lui-même dans ce plan. Voici alors ce qu'on remarque : tant que les deux parties soudées sont à la même température, l'aiguille reste immobile, ou du moins n'éprouve aucune déviation appréciable. Mais vient-on à chauffer l'une des soudures, à l'instant même l'aiguille se déplace et accuse un courant qui, comme l'indique la flèche, va du bismuth au cuivre, en passant par la partie chauffée.

Il est à remarquer, toutefois, que les déviations de l'aiguille du galvanomètre ne sont pas proportionnelles aux quantités de chaleur qui frappent la base de la pile. Melloni a reconnu que la proportionnalité existe quand les déviations n'excèdent pas 20° (1), ce qui veut dire que la force nécessaire pour faire parcourir à l'aiguille l'arc compris entre 10° et 20° est égale à celle qu'il faut employer pour lui faire décrire les dix premiers degrés de l'échelle.

Mais lorsque l'aiguille s'écarte de plus de 20°, il n'est plus possible de considérer les angles comme proportionnels aux forces. Il faut alors une table de relation, et, ce qui complique la question dans le cas actuel, c'est que cette table de relation doit être établie pour chaque appareil en particulier (2).

Graduation du galvanomètre. — Le procédé suivant permet de régler d'une manière prompte et sûre les rapports qui existent entre les angles d'écart et les forces qui les déterminent.

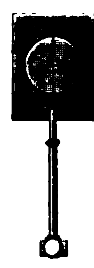
On prend une lentille en crown bien pur, enchâssée au milieu d'un large écran en laiton, et munie de quatre secteurs également en laiton, qui permettent d'intercepter à volonté le quart, la moitié, les trois quarts ou la totalité de la surface. Dans la figure 138, les secteurs sont représentés par les quarts de cercle 1, 2, 3, 4 : le dessin les montre abaissés sur la lentille, et recouvrant entièrement sa surface. Mais, au moyen de quatre charnières représentées sur la circonférence du cercle, et des quatre boutons figurés au sommet des quatre secteurs, on peut soulever séparément chacun d'eux, et découvrir ainsi la partie de la lentille qui lui correspond. La figure 139 représente la lentille découverte dans une de ses parties par le secteur supérieur de droite.

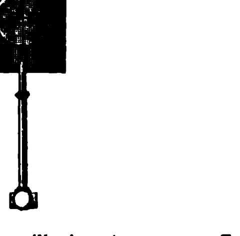
Pour procéder à la graduation, on dispose la lentille entre la source de chaleur et la pile, de façon que son centre optique se trouve exactement sur la ligne horizontale qui passe par le centre de la flamme et par l'axe de la pile. On découvre alors les

(1) Cette limite ne peut être fixée d'une manière absolue. Elle varie d'un galvanomètre à l'autre, suivant la manière dont le fil est enroulé sur le cadre de l'appareil.

(2) On comprend en effet que la relation entre les degrés du galvanomètre et les forces qui donnent lieu aux déviations des aiguilles doit dépendre de la sensibilité du système astatique et de la distribution du fil sur le châssis, conditions qui ne peuvent jamais être absolument les mêmes dans les divers appareils.

quatre secteurs, et on place la lentille à une distance telle, que la chaleur rayonnante qui la traverse produise sur l'aiguille du galvanomètre une déviation totale de 20°. On fait alors quatre expériences successives pour savoir à quelle déviation correspond la chaleur qui passe isolément par chacun des secteurs 1, 2, 3, 4, de la lentille ; puis on les réunit deux à deux, ou de toute autre manière, et on note, pour chacune de ces combinaisons, l'effet total





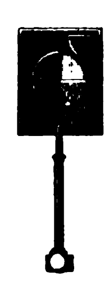


Fig. 138. — Lentille à secteurs, complétement fermée.

Fig. 139. — Lentille à secteurs, découverte dans une de ses parties.

observé sur l'aiguille. On obtient ainsi la relation pour les angles compris entre 0° et 20° (1).

On fait ensuite mouvoir la lentille de manière à concentrer davantage le faisceau calorifique qui tombe sur la pile, et à donner à l'aiguille une déviation totale de 30°, quand les quatre secteurs

(1) Supposons que l'on ait :

En découvrant le secteur	1	une déviation égale à	4 degrés
—	2	—	6
—	3	—	8
—	4	—	2
En découvrant les secteurs	1 et 2	—	10
—	1 3	—	12
—	2 3	—	14
—	2 4	—	8
—	1 4	—	6
—	1,2,3	—	18
—	1,2,4	—	12
—	1,3,4	—	14
—	2,3,4	—	16
—	1,2,3,4	—	20

Il demeure évident que, dans tous ces cas, ainsi que Melloni l'a remarqué, les déviations sont exactement proportionnelles aux forces.

sont découverts (1). On a ainsi l'effet correspondant à une seconde série, et on note, de même que précédemment, les déviations partielles correspondant à chaque secteur isolé et à chaque combinaison de deux ou trois secteurs.

L'expérience montre que, dans cette seconde série, les angles ne sont plus proportionnels aux forces, en d'autres termes, qu'une intensité calorifique double ne produit plus une déviation double de l'aiguille galvanométrique.

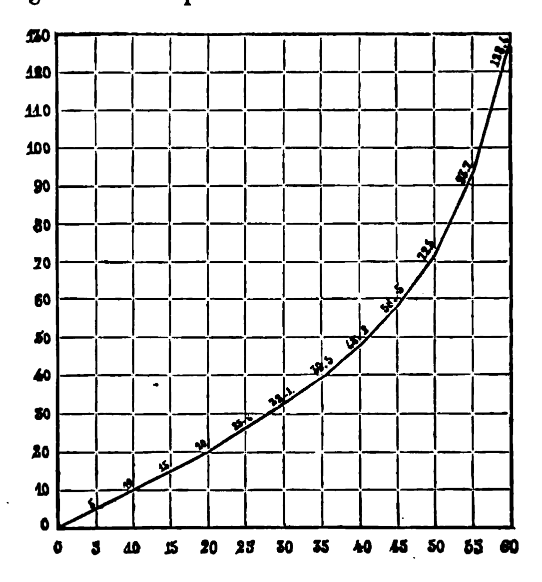


Fig. 140. — Table de graduation pour le galvanomètre.

On forme quatre nouvelles séries d'expériences en donnant à la lentille les positions successives qui conviennent à des déviations totales de 40°, 50°, 60° et 70°. L'effet produit par chaque secteur isolé et par chaque combinaison de secteurs donne, pour chacune de ces séries, la relation qui existe entre les angles d'écart de l'aiguille et les quantités de chaleur qui leur correspondent.

Lorsqu'on a ainsi tous les résultats collectifs ou isolés qui se rapportent à chaque série, on trace la courbe de graduation en prenant pour abscisses les déviations de l'aiguille, et pour ordonnées les intensités calorifiques qui les ont produites. La figure 140

(1) On conçoit que, bien que la pile reste toujours à la même distance de la source,

donne une idée de cette courbe, appliquée à un galvanomètre modérément sensible. On peut reconnaître que la ligne qui marque les relations cherchées est droite et passe par l'origine, tant que l'abscisse ne dépasse pas 20°, mais qu'à partir de ce terme elle se relève rapidement, et forme une véritable courbe dont la convexité est tournée vers l'axe des x (1). La table de graduation ainsi con-

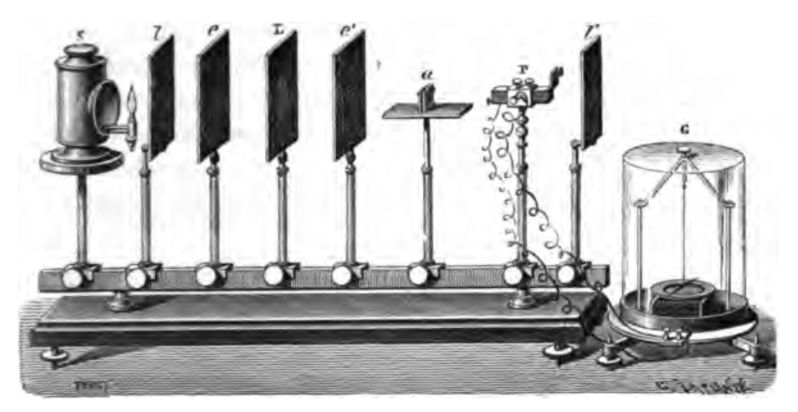


Fig. 141. — Appareil de Melloni complet, disposé pour l'expérience.

struite doit être vérifiée de temps en temps; l'état magnétique des aiguilles étant lui-même soumis à des variations plus ou moins grandes.

Mode opératoire. — 1° Mettre le galvanomètre G (fig. 141) de niveau, et l'orienter de manière à placer son aiguille en parfaite coïncidence avec le zéro du limbe;

2° Disposer les pièces suivantes sur le banc de Melloni :

la quantité de chaleur qu'elle reçoit augmente ou diminue selon la position de la lentille interposée. Cela tient à ce que, pour la chaleur comme pour la lumière, il existe une relation de foyers conjugués, par suite de laquelle la pile embrasse une portion plus ou moins grande du faisceau réfracté.

(1) Les arcs parcourus en vertu des forces qui agissent sur le système astatique du galvanomètre aux différents points de sa course ont entre eux les relations suivantes :

Entre 20° et	24°	4°,4
24°	28°	4°,9
28°	32°	5°,6
32°	36°	6°,2
36°	40°	7°,1
40°	44°	8°,1

Une lampe Locatelli, *s*; un écran à tige courbe, *l*; un écran à tige droite, *e*; une lentille de crown, L; un second écran droit, *e'*; une auge à liquides, *a*; une pile thermoélectrique, P; un second écran courbe, *l'*.

Régler la position de ces diverses pièces de manière que, quand les écrans sont abaissés, la chaleur émise par la lampe puisse produire sur la pile son plein et entier effet. Relier celle-ci avec le galvanomètre G au moyen de deux fils gros et courts.

3° Placer la lentille complétement découverte à une distance telle, que l'aiguille indique une déviation de 68° environ quand rien n'est interposé sur le trajet du faisceau calorifique. Ce premier résultat étant obtenu, fixer la lentille dans sa position et intercepter le rayonnement de la source. L'aiguille ne tarde pas à revenir à zéro.

4° Placer la petite auge *a*, absolument vide et sèche, au devant de la pile P, en ayant soin que la section circulaire de la première soit en coïncidence parfaite avec la surface antérieure de la seconde. Abaisser les écrans. L'aiguille se met rapidement en marche; en moins de deux minutes elle se fixe en un certain point du cadran. Supposons que ce soit le 59° degré; il correspond, d'après la table de graduation précédemment établie, à une intensité qu'on peut représenter par 120.

5° Remplir l'auge d'eau distillée à la température ambiante, ou du liquide, quel qu'il soit, qui doit être soumis à l'essai. Lorsque le galvanomètre est revenu à 0° (1), abaisser les écrans : l'aiguille se met de nouveau en marche, plus lentement il est vrai que dans le premier cas; mais elle arrive également à sa position définitive en moins de deux minutes. Admettons que l'écart soit ici de 22 degrés seulement; la force correspondante est, d'après la table, de 22,2.

6° Le pouvoir diathermane étant le rapport entre les rayons calorifiques transmis et les rayons calorifiques reçus, on a, pour le pouvoir diathermane du liquide en question $\frac{22,2}{120} = 18,5$ pour 100.

(1) La chaleur s'échappe de la pile plus lentement qu'elle n'y pénètre. Tandis que l'aiguille atteint sa position définitive en une minute et demie, quand la pile est frappée par la chaleur rayonnante, elle exige, au contraire, près de 8 minutes pour revenir à 0°, quand le rayonnement a cessé. Melloni rend le retour à l'équilibre plus rapide en chauffant légèrement avec la main l'autre côté de la pile.

D'une manière générale : F représentant l'intensité calorifique qui correspond à l'écart de l'aiguille, quand l'auge interposée est vide; f représentant l'intensité calorifique qui correspond à l'écart de l'aiguille, quand l'auge est remplie de liquide; si l'on prend δ comme expression du pouvoir diathermane dans les conditions de l'expérience, on aura $\delta = \frac{f}{F}$.

Lorsqu'on fait une série d'observations comparatives sur divers liquides, il importe d'opérer exactement dans les mêmes conditions, un simple changement, soit dans la nature de la source calorifique, soit dans l'épaisseur de la couche liquide suffisant pour altérer le rapport qui existe entre leurs pouvoirs diathermanes.

Intérêt qui s'attache à la détermination du pouvoir diathermane. — En opérant comme il vient d'être dit, on a déterminé le pouvoir diathermane d'un grand nombre de substances solides et liquides, soit à l'état simple et isolé, soit à l'état de dissolution ou de mélange. Nous donnons, à la fin de cet ouvrage, le tableau qui représente les résultats obtenus (1).

On pourra reconnaître, en comparant les nombres qui s'y rapportent, que le pouvoir diathermane constitue une propriété spécifique très-importante par les différences qu'elle établit entre des corps d'ailleurs très-rapprochés par leurs autres caractères.

Il est d'abord évident que, bien que la diathermanéité se rencontre le plus souvent dans les corps diaphanes, les deux facultés de transmettre la chaleur et de transmettre la lumière ne sont pas absolument corrélatives. Les exemples abondent pour démontrer

(1) Les résultats consignés dans ce tableau ont été obtenus en faisant usage de la lampe Locatelli comme source de chaleur, et en donnant à toutes les couches liquides une épaisseur commune de 12^{mm},25, limitée par deux lames de verre à face parallèles ayant chacune une épaisseur de 2^{mm},3.

Melloni a observé que le pouvoir absorbant des corps diathermanes augmente avec l'épaisseur; mais il a reconnu que l'augmentation s'arrête à une certaine limite. Ainsi un faisceau de rayons parallèles s'affaiblit beaucoup en traversant une première lame de verre de 12^{mm} d'épaisseur ; mais si, au sortir de cette lame, on le reçoit sur une seconde lame faite du même verre, il n'y perd plus que les 8 centièmes de la chaleur qu'il reçoit, quelle qu'en soit l'épaisseur. Ce résultat montre que, la première lame ayant arrêté les rayons de la chaleur obscure, la seconde lame n'absorbe plus aucune partie de la chaleur qui lui est transmise, et que l'affaiblissement éprouvé par le faisceau calorifique, en traversant cette seconde lame, résulte uniquement des réflexions qu'il éprouve à l'entrée et à la sortie.

la vérité de cette proposition. Il suffit de comparer, parmi les solides, le sel gemme avec l'alun, et parmi les liquides, l'huile de foie de morue brune avec l'eau, pour se convaincre des différences qui existent à ce point de vue (1).

Parmi les remarques auxquelles donne lieu l'inspection du tableau des pouvoirs diathermanes, il en est une qui frappe par son évidence : c'est celle qui résulte de la comparaison des chiffres qui les représentent avec ceux qui expriment le pouvoir réfringent des différents milieux. La proportionnalité qui existe entre les deux pouvoirs diathermane et réfringent est si patente, et elle se vérifie dans un si grand nombre de cas, qu'on peut la considérer comme une loi générale applicable à tous les milieux transparents, solides, liquides, gazeux.

On comprend, d'ailleurs, que l'interposition d'un milieu réfringent sur le trajet d'un faisceau calorifique, doit avoir pour conséquence, en rapprochant de la normale tous les rayons divergents qui le composent, de les faire arriver en plus grand nombre sur la surface constante et limitée de la pile ; et il est évident, en outre, que le milieu interposé doit avoir d'autant plus de puissance pour augmenter le nombre des rayons reçus par la pile, que son indice de réfraction est lui-même plus considérable.

(1) Il est à remarquer, toutefois, que ces différences disparaissent lorsqu'au lieu d'opérer avec de la chaleur hétérogène et complexe, comme celle qui compose un faisceau calorifique produit par une lampe Locatelli, on opère avec une chaleur homogène d'une réfrangibilité déterminée.

Les expériences faites par MM. Jamin et Masson, en décomposant la lumière solaire à travers un prisme de sel gemme, et recevant successivement sur la pile la chaleur empruntée aux diverses régions du spectre, ont établi :

1° Que les substances parfaitement transparentes pour la lumière sont aussi parfaitement diathermanes pour toute espèce de chaleur lumineuse ;

2° Qu'un verre rouge qui ne laisse passer que la lumière rouge du spectre ne laisse également passer que les rayons calorifiques correspondant à cette lumière rouge ;

3° Que le verre et le cristal de roche, qui sont diathermanes pour la chaleur lumineuse, le sont aussi pour la partie la plus réfrangible de la chaleur obscure ; tandis qu'ils sont complétement athermanes pour la partie de cette chaleur obscure qui est le moins déviée par le prisme ;

4° Que l'alun éteint une plus grande portion encore du spectre obscur, et que la glace l'arrête tout entier.

Si dès lors on observe que la lampe Locatelli donne des rayons calorifiques appartenant à toutes les parties du spectre, mais parmi lesquels les rayons obscurs prédominent, on concevra sans peine que le rayonnement complexe envoyé par cette source soit éteint en totalité ou en partie par des corps qui sont d'ailleurs parfaitement diathermanes pour la chaleur lumineuse.

Sous ce rapport, il y a lieu de considérer les résultats obtenus sur la transmission de la chaleur comme des résultats complexes dans lesquels le pouvoir réfringent intervient pour une forte part; et on ne doit pas s'étonner, dès lors, que le sulfure de carbone, qui réfracte la lumière avec tant de puissance, occupe précisément le premier rang parmi les liquides qui figurent au tableau des pouvoirs diathermanes.

Mais cette relation, si manifeste dans le cas du sulfure de carbone, ne se présente pas avec la même évidence dans beaucoup d'autres cas; et on peut dire qu'à cet égard le tableau lui-même présente plusieurs exceptions dignes d'être signalées.

La première et la plus remarquable est celle qui se rapporte à l'*acide cyanhydrique* que son pouvoir diathermane place à l'extrémité supérieure de la liste, et qui devrait en occuper le dernier rang si les corps s'y trouvaient classés d'après l'ordre de leur réfrangibilité. L'acide cyanhydrique possède en effet un indice de réfraction tellement faible (1, 263, pour la raie D), qu'il n'est pas une seule des substances inscrites au tableau qui ne le surpasse sous ce rapport. Cependant l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles sont placés bien loin derrière lui quant à la faculté de transmettre les rayons calorifiques. Cette particularité très-digne de remarque ajoute une anomalie nouvelle à toutes celles que l'étude de l'acide cyanhydrique a déjà révélées.

Une seconde exception est fournie par le chloroforme dans sa comparaison avec les huiles fixes et volatiles. Le tableau montre que son pouvoir diathermane est beaucoup plus considérable que celui de ces substances, même alors qu'elles sont dépourvues de couleur, comme l'essence de citron distillée; tandis qu'au contraire son indice de réfraction (1,445) est beaucoup plus faible que l'indice moyen de ces huiles, qui est de 1,475 et qui ne descend pas au-dessous de 1,470.

Enfin, si l'on considère que l'indice de réfraction de l'alcool est supérieur à celui de l'éther, et que cependant ce dernier liquide est placé beaucoup plus haut sur l'échelle des pouvoirs diathermanes, on se trouve porté à admettre que s'il existe une relation manifeste entre la faculté de dévier le rayon de lumière et celle de livrer passage au rayon calorifique, cette dernière faculté est également soumise à d'autres influences qui n'ont pas été appré-

ciées jusqu'ici, et qu'une étude plus approfondie fera certainement reconnaître (1).

Quoi qu'il en soit l'observation attentive du pouvoir diathermane, tel que le fournit le mode opératoire précédemment décrit, conduit aux remarques suivantes :

1° Le pouvoir diathermane varie considérablement d'un liquide à l'autre. On en a une idée par les nombres suivants, qui expriment le nombre des rayons calorifiques transmis, comparé à celui des rayons calorifiques reçus :

Noms des liquides.	Pouvoirs diathermanes exprimés en centièmes des rayons calorifiques reçus.
Sulfure de carbone	126,6
Chloroforme	75,6
Acide cyanhydrique	69,6
Essence de térébenthine	46,5
Éther	40,5
Alcool	27,8
Glycérine	23,7
Eau distillée	18,5

En représentant par 100 le nombre des rayons calorifiques transmis par l'auge en verre quand elle est vide, on voit qu'il faut représenter par 126 celui des rayons qu'elle transmet quand elle est remplie de sulfure de carbone. Ce résultat qui paraît paradoxal, puisqu'il semble établir que le sulfure de carbone transmet plus de chaleur qu'il n'en reçoit, s'explique par une raison très-simple que nous avons énoncée plus haut, à savoir que le sulfure de carbone, en raison de son pouvoir réfringent considérable, fait arriver sur la pile des rayons qui n'y parviennent pas dans les conditions ordinaires.

(1) Il ne faut pas considérer le pouvoir diathermane d'une substance, même en la dégageant de l'influence exercée par le pouvoir réfringent, comme une faculté absolue et invariable. On sait aujourd'hui que les milieux diathermanes se divisent en milieux *thermocroïques* et *athermocroïques* : que les premiers sont, à l'égard de la chaleur, ce qu'est une substance colorée à l'égard de la lumière ; tandis que les seconds correspondent aux corps incolores. Or il est à remarquer que la plupart des corps sont thermocroïques, c'est-à-dire qu'ils absorbent les rayons calorifiques d'une certaine réfrangibilité et ne laissent passer que les autres. Il est donc évident que les nombres qui représentent le pouvoir diathermane des liquides seraient complétement modifiés si l'on remplaçait la lampe Locatelli par toute autre source de chaleur émettant des radiations de réfrangibilités différentes.

2° Pour chacun des liquides inscrits au tableau, le pouvoir diathermane n'est que très-peu modifié par la nature et la proportion des matériaux dissous. Ainsi :

Que l'eau tienne en dissolution du sel gemme qui est très-diathermane ou de l'alun, qui est presque absolument athermane, son pouvoir reste sensiblement le même, et égal à 18,50.

Que l'on ajoute à l'eau $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{8}$ de chlorure de sodium, la quantité de chaleur transmise sera sensiblement la même, et à peine supérieure à celle que transmet l'eau pure dans les mêmes conditions.

Enfin, que l'on fasse dissoudre dans l'eau des proportions variables et successivement croissantes de sucre, voici ce qu'on pourra remarquer :

Solutions sucrées à différents titres.				Pouvoirs diathermanes exprimés en centièmes des rayons calorifiques reçus.
Eau distillée	100	Sucre	0	18,50
	100		20	19,50
	100		25	19,55
	100		50	19,63
	100		100	19,81
	100		200	21,50

Ainsi, dans le dernier mélange qui représente le sirop de sucre ordinaire et dans lequel l'eau ne forme plus que le tiers de la masse totale, le pouvoir diathermane est encore assez rapproché de celui qui appartient à l'eau pure pour qu'on puisse considérer comme très-faible l'influence exercée par les corps dissous, même alors qu'ils existent en proportion considérable.

3° La couleur que possèdent certaines substances n'a aussi que peu d'effet pour modifier le pouvoir diathermane qui leur appartient (1). Ainsi, quand on compare les deux huiles de foie de morue, l'une ambrée claire et très-transparente, l'autre brune foncée et presque opaque, on est surpris de voir que les quantités de

(1) Quoique la coloration des liquides ait une influence réelle sur la chaleur qu'ils transmettent, on doit reconnaître qu'il n'existe aucun rapport constant entre leur coloration et leur diathermanéité Les expériences de Franz (*Annales de physique et de chimie*, 3e série, XLVI, 111) montrent qu'en général les liquides les plus diathermanes pour les rayons de la lampe d'Argant sont ceux qui transmettent en plus grande abondance les rayons de l'extrémité la moins réfrangible du spectre. Mais elles montrent aussi que cette relation n'est pas absolue.

chaleur qu'elles transmettent dans les mêmes conditions sont sensiblement les mêmes, c'est-à-dire 46,5 pour la première, et 43,8 pour la seconde.

De même, en comparant l'huile de ricin qui est presque incolore avec l'huile de croton tiglium qui est d'un rouge extrêmement foncé, on peut remarquer que la quantité de chaleur transmise ne diffère pas considérablement dans les deux cas. Dans les expériences dont le tableau reproduit les résultats, elle a été de 39,7 pour la première huile, et de 37,6 pour la seconde. C'est donc la nature particulière du liquide, plutôt que la coloration qu'il présente, qui influe sur la proportion de chaleur qu'il est capable de transmettre.

Le nombre des liquides sur lesquels ont porté jusqu'ici les observations relatives au pouvoir diathermane, est encore trop restreint pour qu'on puisse tirer de leur comparaison toutes les conséquences qu'une étude plus approfondie ne manquera pas d'en déduire. Mais, dès à présent, et en s'en tenant aux seuls résultats déjà obtenus, on peut reconnaître que la faculté que possèdent les différents milieux de transmettre avec plus ou moins de facilité les rayons calorifiques qui viennent frapper leur surface, constitue un caractère spécifique d'une grande valeur, soit pour établir leur nature distincte, soit pour apprécier le degré réel de leur pureté.

CHAPITRE TROISIÈME

ÉLECTRICITÉ

SECTION PREMIÈRE

POUVOIR CONDUCTEUR — POUVOIR ISOLANT

La conductibilité des corps pour l'électricité n'est pas une propriété absolue ; et les métaux ne sont pas plus parfaits dans leur propriété conductrice que le verre ou la résine ne le sont dans leur propriété isolante. Il s'en faut de beaucoup qu'il y ait une ligne nette de démarcation entre ces deux classes de corps : outre qu'il n'est aucun d'eux qui soit ou parfaitement isolant ou parfaitement conducteur, il existe, entre ceux qui se rapprochent le plus de ces deux limites, une infinité d'intermédiaires qui participent plus ou moins de l'une ou de l'autre propriété. Coulomb, dans ses admirables travaux sur la déperdition lente de l'électricité, a reconnu que des cylindres formés par les substances en apparence les plus isolantes, telles que le verre, la cire d'Espagne, la gomme laque, transmettaient difficilement, il est vrai, mais d'une manière sensible, le fluide accumulé sur le conducteur d'une machine électrique avec laquelle on les mettait en contact par une de leurs extrémités.

Il existe aussi un certain nombre de liquides que l'on considère, en général, comme absolument isolants, et qui ne sont, en réalité, que des conducteurs imparfaits. Telles sont les diverses espèces

d'huiles fixes, la plupart des huiles volatiles, les résines fluides, les baumes; telle est aussi l'eau distillée, prise dans son plus grand état de pureté. Lorsqu'on soumet ces liquides à l'action d'une pile suffisamment énergique, on peut constater qu'ils livrent passage au courant; mais on reconnaît en même temps qu'ils sont transformés ou détruits. Le fait se présente avec un tel caractère de généralité, qu'on peut se demander si les liquides sont capables de transmettre l'électricité autrement que par voie de décomposition, et s'il existe pour eux, comme pour les métaux, une *conductibilité physique propre*. Faraday, Matteucci, ont admis que cette conductibilité existait, quoiqu'à un faible degré. Despretz ayant soumis de l'eau distillée très-pure à l'action d'un courant très-énergique, n'a pu constater dans cette eau aucune trace sensible de décomposition, bien qu'un galvanomètre placé dans le circuit accusât une déviation de plus de 15°. Mais Delarive, Becquerel et Poggendorff ont reconnu, en répétant les expériences de Despretz, que la décomposition avait réellement lieu, et que si les gaz n'apparaissaient pas, c'est qu'ils se dissolvaient dans les liquides, ou restaient sur les électrodes.

D'après les expériences très-nombreuses de Soret, la différence entre les quantités d'électricité que les solutions salines peuvent transmettre sans se décomposer serait véritablement insensible. Mais ce ne serait pas là encore une preuve absolue contre l'existence d'une conductibilité physique; car il suffirait que l'électricité transmise par cette voie représentât $\frac{1}{500}$ seulement de celle qui est transmise par voie de décomposition, pour que les différences tenant à cette cause fussent comprises dans la limite des erreurs d'observation.

De toutes les expériences jusqu'ici faites au moyen de l'électricité dynamique, on peut conclure que si la conductibilité physique existe réellement pour les liquides, la partie du courant qu'ils transmettent par cette voie est toujours très-faible, en comparaison de celle qu'ils transmettent par voie de décomposition.

Lorsqu'au lieu d'employer l'électricité dynamique on a recours à l'électricité statique, qui donne moins de quantité, mais plus de tension, on arrive à traverser les liquides dont nous venons de parler sans y produire de décomposition sensible. Le passage se fait alors

avec une facilité qui varie selon la nature particulière de chacun d'eux, et les différences s'apprécient, dans une certaine mesure, d'après le temps variable que le fluide exige pour acquérir son maximum d'action.

C'est à ce point de vue que le pouvoir conducteur des liquides présente un intérêt spécial, et c'est à cause de l'application pratique dont il est susceptible, que nous avons pensé devoir introduire dans la première section de ce troisième chapitre une manipulation consacrée particulièrement à l'essai des huiles et à la constatation de leur pureté.

VINGT-QUATRIÈME MANIPULATION.

Déterminer, à l'aide du diagomètre de Rousseau, la conductibilité relative que possèdent les diverses espèces d'huile à l'égard de l'électricité. Constater, par ce moyen, la pureté de l'huile d'olive.

Principe. — Étant donné un liquide dont la conductibilité électrique est très-faible, si l'on vient à l'interposer en couche mince entre une source d'électricité statique, et un conducteur formé de deux parties dont l'une soit fixe et l'autre mobile, l'écart qui se produira entre les deux parties de ce conducteur mettra d'autant plus de temps à atteindre son maximum que la substance interposée sera plus isolante (1).

(1) L'écart qui s'observe en pareil cas est dû à ce que les deux parties du conducteur, étant animées par la même électricité, se repoussent. Mais il y a, dans cette action répulsive, deux choses distinctes à considérer, savoir : 1° l'amplitude de l'angle d'écart qui correspond à la répulsion maximum; 2° le temps que met la partie mobile du conducteur à atteindre cette répulsion maximum. Or le premier de ces deux effets dépend de la force de la pile, et ne dit rien quant à la conductibilité de la matière interposée. Le second, au contraire, est indépendant de la force de la pile, et sa valeur est subordonnée à celle de la résistance que le liquide oppose au passage du courant. En somme, la véritable mesure de la conductibilité électrique est, non pas l'amplitude de l'angle que l'aiguille fait avec sa direction primitive, mais le temps plus ou moins long qu'elle met à atteindre son maximum d'écart.

Description de l'appareil. — L'appareil imaginé par Rousseau, en 1823, comprend deux parties distinctes, savoir : une source d'électricité, constituée par une *pile sèche*, et un mesureur de la transmission du courant, qui est le *diagomètre* proprement dit (διαγω, je traverse; μετρον, mesure) :

1° La pile sèche (fig. 142) est formée par la superposition d'un très-grand nombre de disques de papier recouvert d'étain sur une de ses faces, et d'une bouillie de peroxyde de manganèse sur l'autre. La superposition de ces disques forme une colonne plus ou moins haute cc', que l'on termine à ses deux extrémités par des montants en cuivre m m', et que l'on entoure latéralement d'un vernis de gomme laque fondue. L'une des extrémités de la colonne représente le pôle positif; l'autre, le pôle négatif.



Fig. 142. — Pile sèche.

L'électricité fournie par ces piles est, comme on sait, très-faible en *quantité*, à cause de la faible action chimique dont elles sont le siége, mais assez forte en *tension*, à cause du nombre considérable de couples dont elles sont formées. Cette tension constitue, dans le cas actuel, un précieux avantage; car elle permet au fluide de surmonter la résistance, quelquefois considérable, offerte par les liquides mis en expérience. Les piles sèches présentent, d'ailleurs, un autre avantage, celui de n'exiger aucune préparation préalable, d'être toujours prêtes pour l'observation, et de conserver pendant des mois, et même des années entières, l'électricité dont elles sont pourvues.

2° Le diagomètre proprement dit se compose principalement d'une aiguille horizontale, mobile sur un pivot, au moyen duquel elle peut communiquer avec un des pôles de la pile sèche précédemment décrite. Une des extrémités de cette aiguille se termine par un disque de clinquant que l'on amène au contact d'un second disque faisant partie d'un support fixe, et communiquant lui-même avec le même pôle.

La figure 143 représente la disposition détaillée des pièces qui composent le diagomètre. En P P se trouve un plateau circulaire garni sur toute son étendue d'une couche de résine. Du milieu de ce plateau part une petite colonne métallique terminée par un pivot d'acier sur lequel repose une aiguille aimantée M très-légère (1). Une tige de laiton, deux fois recourbée à angle droit, traverse le plateau de résine P P, et se termine à ses extrémités par deux disques métalliques : l'un vertical L, appelé disque d'épreuve ; l'autre horizontal L' servant de support au godet G, dans lequel on introduit l'huile qui doit être soumise à l'essai. La pile sèche qui doit fournir le courant est figurée en A ; le bouton supérieur correspon-

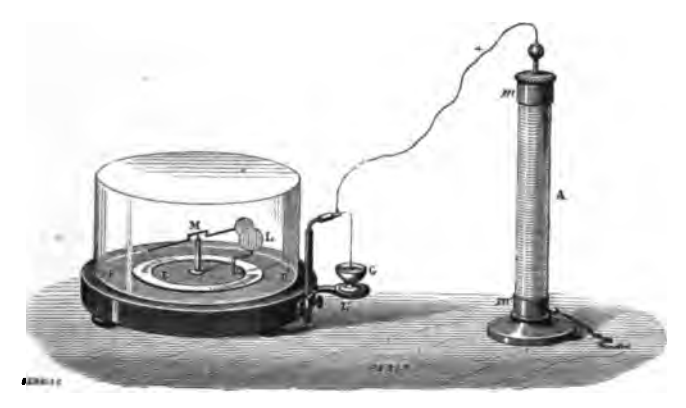


FIG. 143. — Diagomètre de Rousseau.

dant au pôle positif est mis en communication avec un support de forme particulière, dont la tige est métallique, et dont le pied est isolant. Un bouton d'engrenage donne le moyen d'élever à volonté, ou d'abaisser ce support, de manière à permettre ou intercepter la communication de son extrémité métallique avec le liquide contenu dans le godet G.

La cloche de verre qui recouvre le plateau P P empêche que l'aiguille aimantée ne soit influencée par les mouvements de l'air. A l'intérieur, et sur le plateau lui-même, se trouve un cercle d'ivoire E portant une double échelle de 90 degrés. Cette échelle permet

(1) Rousseau se sert, comme aiguille mobile, d'une aiguille aimantée, afin qu'elle revienne toujours à la même position, quand il n'y a pas d'action ; mais une aiguille non aimantée, de cuivre, atteint aussi bien le but et donne un résultat plus sensible.

d'apprécier les écarts de l'aiguille, et de connaître, au moyen d'un chronomètre, la rapidité de la transmission du courant.

Mode opératoire. — 1° Disposer l'aiguille aimantée sur son pivot; elle s'oriente et se place d'elle-même dans le plan du méridien magnétique;

2° Tourner le plateau P P, de manière à amener le plan d'épreuve L au contact du disque de clinquant que l'aiguille magnétique porte à l'une de ses extrémités : le plan vertical qui sépare les deux disques est alors en coïncidence avec le zéro de la graduation ;

3° Introduire dans le godet G l'huile qui doit être soumise à l'expérience. Il importe que cette huile arrive toujours au même niveau, afin que la couche traversée par l'électricité ait la même épaisseur dans toutes les expériences. Placer ensuite le godet sur le disque horizontal L′, de façon qu'il communique, par sa paroi, avec toutes les pièces métalliques du diagomètre;

4° Faire communiquer la pile sèche, par sa partie supérieure, avec le support mobile, et par sa partie inférieure, avec le sol. Tourner le bouton d'engrenage, de manière à amener l'extrémité inférieure de la partie métallique du support au contact de la surface du liquide contenu dans le godet;

5° Observer, à l'aide d'un chronomètre bien réglé, le temps que met l'aiguille à atteindre son maximum d'écart, à partir du moment où la communication générale est établie.

En opérant ainsi, successivement et comparativement, avec des huiles de nature très-diverse, on arrive à reconnaître qu'elles se comportent d'une manière très-différente au point de vue de leur conductibilité électrique. Les différences observées en pareil cas sont assez marquées pour devenir caractéristiques.

Dans les premières expériences faites, en 1823, avec un appareil beaucoup moins parfait que ceux que l'on peut construire aujourd'hui, Rousseau est arrivé à reconnaître :

1° Que l'huile d'olive possède une conductibilité de beaucoup inférieure à celle de toutes les autres huiles végétales ou animales;

2° Qu'on peut, en ayant égard à cette circonstance, apprécier

le degré de pureté des huiles d'olive répandues dans le commerce (1).

En poursuivant ses études dans cette direction, Rousseau a reconnu les faits suivants qui ne manquent pas d'intérêt :

« Parmi les graisses d'origine animale, celles qui affectent l'état solide à la température ordinaire ont un pouvoir conducteur beaucoup plus faible que les autres, ce qui tient à ce que la stéarine, qui isole à un très-haut degré, s'y trouve en proportion beaucoup plus grande.

» Il n'existe aucune différence appréciable dans la propriété conductrice des liquides spiritueux, aqueux, acides, alcalins ou neutres; ce qui tient à ce qu'avec ces diverses substances le temps que met l'aiguille à atteindre son maximum de déviation est trop court pour qu'on puisse reconnaître des inégalités de durée.

» On peut constater, au contraire, des différences de conductibilité très-sensibles entre la résine, la gomme laque, le soufre, etc., toutes substances que l'électricité ne traverse qu'avec beaucoup de peine, et qui sont reconnues plus isolantes que la soie, le cristal, le verre ordinaire.

» Un grand nombre de substances ne doivent leur conductibilité qu'à leur état hygrométrique et à la proportion d'eau qu'elles renferment; de sorte que, lorsqu'elles sont rendues anhydres par la chaleur, elles perdent leur propriété conductrice, et deviennent parfaitement isolantes.

» Parmi les exceptions à cette règle, on peut citer les métaux qui forment une classe à part, et les charbons qui conservent leur propriété conductrice, même après qu'ils ont été fortement chauffés. Mais peut-être, dans ce dernier cas, la conductibilité du

(1) Voici, pour fixer les idées, le résultat d'expériences comparatives faites par Rousseau dans des conditions qu'il a cherché à rendre aussi semblables que possible :

1° *Avec l'huile d'olive pure*, le mouvement d'écart de l'aiguille a été excessivement lent; il s'est continué pendant 40 minutes (2400 secondes), et ce n'est qu'au bout de ce temps que l'écart maximum a été atteint;

2° *Avec l'huile de pavot également pure*, la marche de l'aiguille a été beaucoup plus rapide, et la différence a été telle, qu'il a suffi de 27 secondes, c'est-à-dire d'un temps 88 fois plus court, pour que le maximum d'écart soit atteint;

3° Avec un mélange de 99 parties d'huile d'olive et une partie seulement d'huile de pavot, le temps nécessaire à la production du maximum d'écart a été de 10 minutes seulement, au lieu de 40 minutes qu'exigeait l'huile d'olive pure.

Le procédé permet donc d'apprécier de très-petites quantités d'huile étrangère, mêlées à l'huile d'olive.

charbon tient-elle à ce qu'il reprend à l'air et avec une rapidité extrême l'humidité que la chaleur lui avait fait perdre.

» Certains charbons peu hygrométriques et ne reprenant que très-lentement l'humidité de l'atmosphère possèdent la propriété isolante à un très-haut degré après la calcination. Le charbon de fusain est dans ce cas. En signalant cette circonstance, Rousseau fait ressortir l'intérêt qu'elle présente dans une foule d'applications où le charbon de fusain peut être employé avec avantage, en raison même de sa faible hygroscopicité. Il cite comme exemple son emploi dans la fabrication de la poudre à canon, et son application sur certaines plaies, sur certains ulcères gangréneux.

» Toutes les gommes sont facilement perméables au fluide électrique, tandis que les résines ne se laissent pénétrer par lui qu'avec une difficulté extrême. L'observation des gommes résines que l'histoire naturelle et la matière médicale nous présentent en si grand nombre, peut donc offrir un intérêt réel, en établissant des données précieuses sur la proportion comme sur l'union plus ou moins intime des deux principes qui les constituent. »

Tous ces résultats obtenus par Rousseau à l'aide de son appareil primitif, et avec des ressources qui étaient loin de valoir celles dont on dispose aujourd'hui, montrent le parti qu'il est possible de tirer des études faites dans cette direction.

Pour les substances peu conductrices, comme les matières grasses, résineuses, bitumineuses, etc., on pourrait employer utilement leur dissolution concentrée dans le sulfure de carbone, le chloroforme, les huiles volatiles, en ayant soin de faire toutes les dissolutions au même titre, et d'apprécier à l'avance l'effet qui appartient au véhicule employé.

Il sera facile, d'ailleurs, de modifier l'appareil de Rousseau de manière à le rendre susceptible d'indiquer des différences entre les corps qui sont très-peu distants les uns des autres sous le rapport de leur conductibilité. Mais, quelque soin qu'on apporte dans sa construction, il faut bien se rappeler qu'un semblable appareil ne peut donner que l'ordre des pouvoirs conducteurs, sans indiquer rien de précis sur les rapports qui existent entre ces pouvoirs.

DEUXIÈME SECTION

ELECTROLYSE DES COMPOSÉS CHIMIQUES

Lorsqu'on soumet à l'action d'une pile suffisamment énergique un composé binaire de nature quelconque, les deux éléments dont ce corps est formé sont à la fois *désunis* et *transportés* (1). L'un des éléments se porte au pôle positif, et apparaît sur l'électrode par laquelle le courant pénètre dans la substance; l'autre se rend au pôle négatif, et se dépose sur l'électrode par laquelle le courant retourne à la pile.

C'est là un mode de décomposition qui est général et qui s'applique à tous les corps neutres, acides ou basiques. La séparation à laquelle il donne lieu s'appelle *électrolyse*, et on nomme *électrolyte* la substance elle-même qui subit la décomposition.

Comme exemples d'électrolytes binaires, on peut citer l'eau, les hydracides, les sels haloïdes, les oxydes métalliques. Dans la décomposition de ces corps par la pile, l'oxygène, qui est l'élément électronégatif par excellence, se rend toujours au pôle positif; l'hydrogène et les métaux, qui possèdent au contraire la propriété positive la plus marquée, sont toujours transportés au pôle négatif. Ainsi :

		Au pôle négatif.	Au pôle positif.
Eau..................	HO	H	O
Acide chlorhydrique...	HCl	H	Cl
Chlorure de sodium...	NaCl	Na	Cl
Oxyde de plomb......	PbO	Pb	O

(1) Ce phénomène de transport est assurément l'un des plus remarquables dont la physique puisse offrir l'exemple, et on peut dire qu'il suffit pour caractériser l'action de la pile. L'électricité est, en effet, la seule force qui jouisse de ce singulier caractère de transporter ainsi, et souvent à de grandes distances, les éléments qu'elle a désunis.

Lorsque le composé soumis à l'électrolyse contient plus de deux éléments, l'expérience montre qu'il se sépare encore en deux groupes, dont l'un au moins peut être considéré comme un élément composé. Le groupe électropositif comprend en général l'hydrogène et les métaux; le groupe électronégatif comprend, en général, les acides et l'oxygène. Tantôt c'est l'élément composé qui se rend au pôle positif (sulfate de potasse) ; tantôt c'est l'élément simple (chlorhydrate d'ammoniaque).

Comme exemples de ces sortes d'électrolytes, on peut citer les composés suivants :

		Au pôle négatif.	Au pôle positif
Acide sulfurique..........	HO,SO^3	H	SO^4
Sulfate de potasse........	KO,SO^3	K	SO^4
Potasse caustique..........	KO,HO	KH	O^2
Chlorhydrate d'ammoniaque	AzH^3,HCl	AzH^4	C

Tels sont les phénomènes généraux auxquels donnent lieu les décompositions électrochimiques. Ils se résument en deux points essentiels, qui sont les suivants :

1° Quand l'eau est décomposée par la pile, ses deux éléments sont désunis et transportés aux extrémités polaires, où ils peuvent être séparément recueillis. L'hydrogène existe seul et tout entier sous la cloche négative; l'oxygène existe seul et tout entier sous la cloche positive.

2° Quand un sel métallique, fondu ou dissous, est décomposé par la pile, les éléments dont il est formé sont encore séparés en deux groupes que le courant transporte aux extrémités polaires. S'il s'agit d'un sel haloïde, le métalloïde va seul et tout entier au pôle positif; s'il s'agit d'un oxysel, l'acide uni à l'oxygène de la base forme une sorte d'élément composé que le courant transporte au pôle positif; tandis que le métal, réduit et révivifié, se trouve entraîné, comme dans le cas précédent, vers l'électrode négative, où il devient libre, et où l'on peut le recueillir.

A côté de ces faits dont l'ensemble représente ce qu'on peut appeler l'*électrolyse qualitative* se placent d'autres faits d'une importance capitale, dont la découverte est due à Faraday, et qui forment la partie qu'on peut désigner sous le nom d'*électrolyse quantitative*.

Ici, il ne suffit plus de constater la nature ou le sens de la réaction produite : il faut mesurer et peser. L'énergie électrochimique étant ramenée à une unité définie, il faut apprécier l'intensité qu'un même courant possède dans les différents points de son parcours, et la manière dont il se modifie par les subdivisions des fils qui servent à le transmettre. Il faut comparer entre elles les quantités des divers électrolytes qu'un même courant décompose, et voir si les combinaisons qui sont la cause du courant, et qu'on appelle le *travail intérieur* des piles, sont dans une relation saisissable avec les décompositions qui en sont la conséquence, et qu'on appelle le *travail extérieur* de ces mêmes piles.

Corrélation des forces. — Dans les idées qu'on se fait aujourd'hui sur la corrélation des forces physiques, les mots *travail*, *électricité*, *chaleur*, représentent trois sortes de quantités susceptibles de s'équivaloir, et constituent trois formes d'une même grandeur, qu'on peut appeler énergie. Or la pile réalise d'une manière remarquable la transformation de l'énergie par l'intermédiaire de l'électricité.

Quand le zinc se dissout dans l'acide sulfurique, et que la chaleur apparaît comme conséquence de la combinaison formée, on dit généralement qu'il y a transformation de la force chimique, et que la chaleur produite est l'équivalent du travail moléculaire dépensé. Cela est en effet vrai ; mais il ne faut pas perdre de vue que l'électricité intervient, et qu'elle joue un rôle nécessaire dans cette transformation.

D'abord on peut établir en principe et comme résultat d'expérience bien constaté que, si les éléments employés sont chimiquement purs, le zinc ne peut se dissoudre et la chaleur se produire qu'autant qu'il y a *circuit fermé*. L'établissement d'un courant est donc nécessaire pour que l'action fondamentale puisse avoir lieu. Mais, sans s'arrêter à cette circonstance, il est facile de reconnaître que, quand la force chimique s'exerce, le dégagement de chaleur qui paraît être la conséquence directe de la combinaison produite, n'en est en réalité que la conséquence médiate.

En effet, quand le zinc et l'acide sulfurique se combinent, le premier résultat de la combinaison est la *polarité électrique* : le zinc devient négatif, l'acide devient positif et la chaleur n'apparaît

qu'autant que l'état électrique cesse par la réunion des deux électricités contraires. Si cette réunion s'effectue au sein même des molécules en activité, les deux effets de la force chimique et de la force calorifique se manifestent dans le même milieu, et on peut les considérer comme dérivant directement l'un de l'autre. En pareil cas, l'électricité intermédiaire passe inaperçue, et ses effets ne peuvent être appréciés. Mais si la neutralisation se fait en partie dans le système des molécules en activité, et en partie dans un autre système servant simplement de conducteur, la chaleur se retrouve à la fois dans les deux parties, et son apparition dans le circuit extérieur ne peut s'expliquer que par une transmission d'énergie due à l'électricité. En fait, si la chaleur produite devait être la conséquence directe de l'action chimique, c'est dans la pile elle-même, et dans la pile seule qu'elle devrait se manifester; car la conductibilité calorifique du fil extérieur peut être considérée ici comme parfaitement négligeable. Si, au contraire, on doit considérer le dégagement de chaleur comme le résultat immédiat de la réunion des deux électricités contraires, il doit se manifester aussi bien, et même mieux, dans le fil extérieur que dans la pile. Or, c'est ce dernier résultat que montre l'expérience, et elle montre en outre que, dans le fil extérieur où apparaît quelquefois une quantité de chaleur capable de le porter à l'incandescence, apparaissent en même temps tous les signes de l'électricité en mouvement, et particulièrement l'action si remarquable qu'elle exerce sur l'aiguille aimantée placée parallèlement à sa direction.

C'est parce que Faraday avait une idée exacte de ces faits; c'est parce que, dans son opinion, le courant de la pile n'était que la force chimique mise en circulation et transportée d'un point à un autre; c'est parce qu'il pensait que cette force, en agissant à distance au lieu d'agir au contact, ne perdait rien de son énergie, qu'il fut conduit à découvrir les lois relatives aux décompositions électrochimiques, lois qui portent son nom, et dont la vérification expérimentale doit faire l'objet d'une manipulation spéciale.

Proportionnalité entre l'énergie électrique et l'énergie chimique. — La vérification des lois de Faraday exigeant une notion préalable et précise sur l'action définie du courant, il importe de rechercher d'abord s'il existe un rapport d'énergie entre les deux

forces, électrique et chimique ; en d'autres termes, si l'intensité d'un courant peut se mesurer par la quantité d'électrolyte qu'il décompose.

L'intensité des courants se mesure ordinairement au moyen d'appareils très-délicats appelés *galvanomètres* quand il s'agit de courants faibles, et *boussoles de sinus* quand il s'agit de courants plus forts. Nous avons déjà parlé du galvanomètre dans la manipulation relative aux pouvoirs diathermanes et aux courants thermoélectriques. La boussole des sinus (fig. 144) est assez connue pour n'avoir pas besoin de description spéciale. La pièce essentielle de ces appareils est, comme on sait, une aiguille aimantée, parfaitement mobile, qui se tient en équilibre sous l'action magnétique du globe. Lorsqu'un courant passe au-dessus ou au-dessous de cette aiguille, et dans un plan parallèle à sa direction, il la met en mouvement, soit à droite, soit à gauche, suivant le sens dans lequel il se propage, et la déviation angulaire qu'il lui imprime est d'autant plus grande qu'il a lui-même une intensité plus considérable. Lorsque ce courant se propage d'une manière continue et avec une intensité constante, l'aiguille finit par prendre une position stable, déterminée par l'équilibre des deux forces qui agissent sur elles : l'une, la force magnétique du globe, qui tend à la ramener au point 0° avec une puissance d'autant plus grande qu'elle en est plus écartée ; l'autre, la force électrique du courant, qui tend à la pousser vers le point 90° avec une énergie qui va sans cesse décroissant à mesure qu'elle s'en approche davantage (1).



FIG. 144. — Boussole des sinus.

Si l'on représente par *r* l'angle que fait l'aiguille lorsqu'elle est arrivée à cette position d'équilibre, par K un facteur particulier

(1) Pour qu'on puisse considérer comme égales les deux forces qui se font équilibre, il faut que leurs actions s'exercent dans un sens diamétralement opposé. C'est ce qu'on obtient dans la boussole des sinus, à l'aide d'une disposition particulière qui permet au courant d'agir toujours sur l'aiguille perpendiculairement à sa direction, en quelque position qu'elle se trouve par rapport au zéro du limbe.

dont la valeur, variable d'un appareil à l'autre, est au contraire constante pour le même appareil et dépend de sa sensibilité, on a, pour exprimer l'intensité du courant : $i = K \sin r$. Pour un autre courant d'énergie différente, on aurait : $i' = K \sin r'$; de sorte que, par ce procédé simple et en faisant usage du même appareil, l'intensité d'un courant quelconque a pour mesure le *sinus* de l'angle d'écart ou de la déviation angulaire que subit l'aiguille aimantée lorsqu'elle est soumise à son influence.

La question qui se présente maintenant est celle de savoir si l'intensité électrique d'un courant, mesurée par la déviation qu'il imprime à l'aiguille d'un galvanomètre ou d'une boussole des sinus, est toujours en proportion exacte avec l'intensité chimique

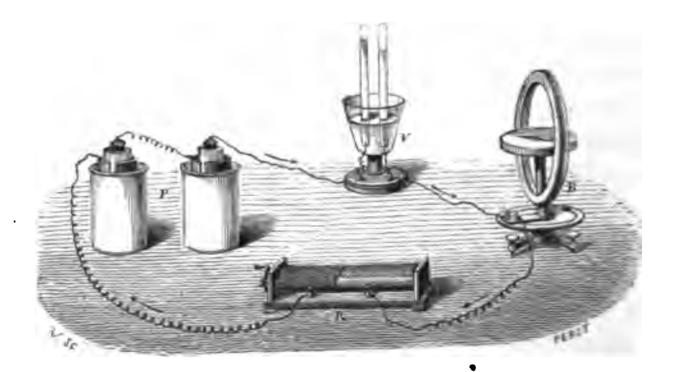


FIG. 145. — Circuit comprenant une pile, un voltamètre, une boussole des sinus et un rhéostat.

de ce même courant, mesurée par la quantité d'électrolyte qu'il décompose. Pour résoudre cette question, il suffit, le courant d'une pile P (fig. 145) étant donné, de le faire circuler à la fois dans une boussole des sinus B et dans un voltamètre V à eau acidulée. On connaît ainsi et à tout instant : 1° l'intensité électrique i du courant, donnée par la déviation de la boussole; 2° la puissance chimique p du même courant, donnée par le poids d'eau décomposée ou d'hydrogène dégagé dans le voltamètre. Si l'on a eu soin d'interposer dans le même circuit un rhéostat R, on peut modifier à tout instant la résistance du circuit et, par suite, l'intensité du courant. L'intensité devient ainsi i', et la puissance chimique p'.

Or, pour toutes les intensités variables que l'on peut concevoir, on a toujours $\frac{i}{i'} = \frac{p}{p'} \ldots \frac{i}{i''} = \frac{p}{p''}$. C'est-à-dire que le pouvoir électrolytique d'un courant est toujours et rigoureusement proportionnel à son pouvoir électromagnétique; d'où la conséquence que l'intensité d'un courant peut se mesurer avec tout autant de certitude par le voltamètre que par le galvanomètre lui-même ou par la boussole des sinus.

L'usage fréquent que l'on fait du voltamètre et les avantages particuliers qu'il présente dans les expériences de mesure nous détermine à donner ici quelques détails, tant sur la construction que sur le mode d'emploi de ce précieux instrument.

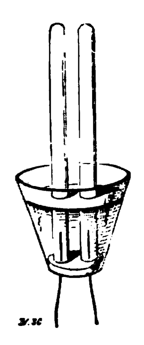




Fig. 146. — Voltamètre à fils de platine soudés dans le verre.

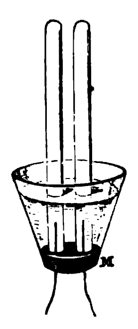


Fig. 147. — Voltamètre à fils de platine mastiqués.

Voltamètre. — On désigne sous le nom de voltamètre tout appareil propre à faire connaître l'intensité d'un courant d'après celle de l'action chimique qu'il détermine. Tout vase qui renferme un électrolyte, et qui permet de mesurer ou de peser les éléments que le courant a désunis dans un temps donné, est un voltamètre. Celui qu'on emploie le plus habituellement est le voltamètre à eau acidulée. C'est un simple vase en verre, au fond duquel pénètrent deux fils de platine, tantôt par la paroi elle-même, comme dans la figure 146, tantôt par un enduit de mastic M, comme dans la figure 147. Cette seconde disposition est toutefois moins bonne que la première, en ce que, le mastic s'attaquant à la longue, les deux fils de platine peuvent communiquer à l'extérieur par les infiltrations qui s'y produisent, et donner lieu à des dégagements de gaz qui sont perdus pour l'opération.

Quelle que soit la forme que l'on adopte, on introduit dans le voltamètre le liquide électrolytique qui doit subir l'action du courant, en ayant soin que son niveau s'élève de deux centimètres environ au-dessus de l'extrémité supérieure des fils. Ce liquide est de l'eau pure que l'on a acidulée par une petite quantité d'acide sulfurique (1). On remplit de ce même mélange les deux petites cloches graduées, et, après avoir appliqué le doigt sur leur extrémité ouverte, on les renverse dans le bain liquide, de façon que chacune d'elles recouvre un des fils de platine dont il a été question. L'appareil offre alors la disposition représentée par la figure 148, et il est prêt pour l'opération.



Fig. 148. — Voltamètre en expérience.

Si l'on fait communiquer l'un des fils avec le pôle positif p d'une pile en activité, et l'autre fil avec le pôle négatif n de la même pile, on voit, au moment où le circuit est fermé, un courant gazeux

(1) L'addition de l'acide sulfurique a pour but de faciliter, si ce n'est de déterminer, l'action du courant. L'eau pure est, en effet, un très-mauvais conducteur. La résistance qu'elle oppose au passage du courant est telle que, même en employant les piles les plus énergiques, on n'arrive que difficilement à en séparer quelques bulles de gaz. Encore la décomposition obtenue en pareil cas est-elle attribuée, par certains physiciens, aux quelques traces de matière étrangère que l'eau, même la plus pure, retient toujours en dissolution. Les expériences récentes de M. Bourgoin l'ont conduit à formuler cette assertion que l'eau distillée, chimiquement pure, n'est point un électrolyte et qu'elle constitue un isolant parfait, au même titre que le verre ou la résine. Dans l'opinion de ce chimiste, les substances que l'on ajoute à l'eau, et que l'on a considérées jusqu'ici comme ayant pour unique objet de la rendre plus conductrice, seraient, au contraire, les véritables électrolytes, et, en réalité, les seuls sur lesquels le courant exercerait directement son action. Et comme l'expérience montre que, quelles que soient ces substances, les gaz recueillis sous les cloches sont toujours les mêmes et en mêmes proportions relatives, il faut admettre, dans la théorie de M. Bourgoin, que les deux radicaux de l'électrolyte ayant l'un et l'autre la faculté de décomposer l'eau au moment où ils deviennent libres, cette décomposition a effectivement lieu, mais aux extrémités polaires seulement, et comme conséquence d'une *action chimique secondaire* à laquelle le courant ne prend aucune part.

s'établir à la fois sous l'une et l'autre cloche, et se continuer aussi longtemps que la communication est maintenue entre les deux fils. Si, à un moment donné, l'on vient à ouvrir le circuit en un certain point, à l'instant même le dégagement cesse; et si l'on détermine alors la nature et la proportion des gaz contenus dans chaque cloche, on reconnaît que, pour un volume d'oxygène pur contenu dans la cloche positive, il y a deux volumes d'hydrogène pur contenu dans la cloche négative.

Il semble donc que l'action du courant se soit exercée sur l'eau elle-même, et que l'acide sulfurique ajouté n'ait eu d'autre effet que de la rendre plus conductrice et plus facilement décomposable. En fait, on reconnaît que les produits de la décomposition sont toujours les mêmes, quel que soit le degré d'acidité de l'eau contenue dans le voltamètre. Le dégagement des gaz, peut être activé ou retardé par l'effet de cette circonstance, mais leur nature et leur proportion relative restent invariables. Le mélange qui correspond à l'action la plus énergique est celui qui contient une partie en poids d'acide sulfurique monohydraté pour deux parties d'eau. C'est aussi celui que l'on considère comme offrant au courant le passage le plus prompt et le plus facile.

On s'étonnera peut-être que l'acide sulfurique puisse communiquer à l'eau une propriété qu'il ne possède lui-même qu'à un très-faible degré, si tant est qu'il la possède. Mais il est à remarquer que les corps que l'eau tient en dissolution et qui paraissent n'y exister qu'à l'état de simple mélange ne s'y trouvent pas cependant au même état que lorsqu'ils sont libres. L'acide sulfurique que l'on mêle à l'eau s'y combine et forme divers hydrates que le courant traverse avec plus ou moins de facilité. Un grand nombre de sels qui, à l'état solide et sec, opposent une résistance presque absolue au passage du courant, acquièrent, par le seul fait de leur liquéfaction, une propriété conductrice très-marquée, que Faraday a mise en évidence dans les sels fondus au feu, et que Matteucci a rendue tout aussi manifeste dans les sels liquéfiés au moyen d'un dissolvant. Le rôle qu'on attribue à l'acide sulfurique ajouté dans l'eau du voltamètre peut donc lui appartenir en réalité, encore bien qu'à l'état isolé cet acide soit tout aussi mauvais conducteur que l'eau dans laquelle il a été introduit.

Emploi du voltamètre. — L'emploi du voltamètre comme moyen d'apprécier l'intensité des courants exige des précautions qu'il importe de signaler.

Si l'on prenait un certain nombre de voltamètres construits comme nous venons de le dire, et si on les interposait *successivement* dans le circuit d'une pile à courant constant, il serait facile de reconnaître que la quantité de gaz dégagée pendant le même temps serait très-différente pour chacun d'eux. Il en est à cet égard du voltamètre appliqué à la mesure des courants, comme du thermomètre appliqué à la mesure des températures.

Si, voulant apprécier la température d'une petite quantité de liquide, on y plongeait successivement plusieurs gros thermomètres différents les uns des autres par leur masse m et par leur capacité calorifique c, l'indication fournie par chacun d'eux serait différente, et la plus exacte serait celle où la température initiale du liquide serait le moins influencée par le produit mc des deux éléments dont nous venons de parler.

De même lorsque, dans un courant électrique d'intensité constante, on vient à placer successivement plusieurs voltamètres différant à la fois par la nature du liquide électrolytique, par l'épaisseur de sa couche, et par la forme des électrodes, chacun de ces voltamètres apporte, en raison même de ces circonstances, une résistance différente au passage du courant, et l'intensité de celui-ci est d'autant plus affaiblie que le trouble apporté par cette résistance est plus considérable.

Il est donc utile, lorsqu'on veut se servir d'un voltamètre comme instrument de mesure pour l'intensité d'un courant, d'affaiblir autant que possible la résistance qu'il doit apporter dans le circuit; et il importe aussi, lorsqu'on veut avoir des voltamètres assez comparables pour donner les mêmes indications dans les mêmes circonstances, de ramener à des conditions normales, tant la nature du liquide électrolytique et l'épaisseur de sa couche, que la forme et le degré d'écartement des électrodes par lesquelles le liquide est mis en rapport avec le courant qu'il s'agit de mesurer.

Causes qui font varier les quantités absolues ou relatives des gaz dégagés dans le voltamètre. — S'il est nécessaire, pour arriver à une mesure exacte de l'intensité des courants, de construire

le voltamètre de telle sorte qu'il apporte le moins de résistance possible dans le circuit, il est nécessaire aussi de tenir compte de toutes les circonstances qui peuvent faire varier soit la quantité absolue, soit la quantité relative des deux gaz dégagés sous les cloches. Or, lorsque les deux éléments de l'eau sont désunis par la pile et transportés sur les électrodes où ils deviennent libres, l'observation apprend qu'ils sont doués d'une activité toute spéciale, et d'une puissance de combinaison qu'ils sont loin de posséder dans les conditions ordinaires. L'électrode positive est-elle constituée par un fil de fer ou de laiton, l'oxygène de l'eau électrolysée s'y combine immédiatement, et la quantité de ce gaz qui se rend sous la cloche ne représente plus qu'une faible partie de celle qu'on aurait dû recueillir.

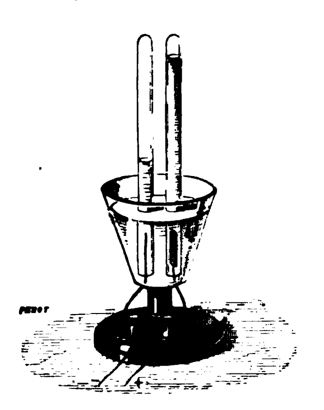


Fig. 149. — Voltamètre ayant deux électrodes en platine, de surface très-différente.

Prend-on deux électrodes en platine, comme nous l'avons recommandé jusqu'ici, l'oxydation directe ne peut plus avoir lieu; mais l'expérience montre que les deux gaz éprouvent une condensation particulière à la surface du métal, condensation d'autant plus marquée que cette surface offre une étendue plus considérable. Les résultats obtenus par MM. Gassiot, Foucault, Jamin, donnent à cette influence une importance telle, qu'en prenant, par exemple, un fil fin pour électrode négative, et une lame à grande surface pour électrode positive (fig. 149), l'hydrogène recueilli peut atteindre un volume 9 à 10 fois plus considérable que celui de l'oxygène dégagé pendant le même temps. Si l'on renverse le courant de manière que la large lame de platine devienne négative, c'est alors le volume de l'oxygène qui devient prédominant au point d'équivaloir au double à peu près de l'hydrogène recueilli pendant le même temps. A la vérité, les électrodes d'un voltamètre ne présentent jamais de pareilles différences; elles sont ordinairement constituées par deux fils de même surface et de même dimension, en sorte que l'influence exercée par la propriété conden-

sante du platine ne modifie que très-peu la proportion relative des deux gaz recueillis sous les cloches.

Mais il est une autre cause perturbatrice contre laquelle il importe de se tenir en garde : c'est la formation de l'*eau oxygénée*. En se rendant au pôle positif où il devient libre, l'oxygène se trouve en présence non-seulement du fil de platine sur lequel il se condense en quantité plus ou moins grande, mais de l'eau elle-même avec laquelle il se combine en vertu de cette aptitude spéciale qu'il possède au moment où il est dégagé par l'électrolyse. La proportion d'oxygène qui disparaît ainsi en combinaison avec l'eau est d'autant plus grande que l'eau est plus acide, que la surface de l'électrode est plus étendue, et surtout que la température est plus basse. Aussi recommande-t-on, quand on veut appliquer le voltamètre à des mesures précises, d'y introduire de l'eau faiblement acidulée, de renouveler le liquide à chaque expérience (1), et de maintenir toujours la température à un degré supérieur à $+20°$. On comprend d'ailleurs que la formation de l'eau oxygénée modifie à la fois le volume de l'oxygène et celui de l'hydrogène, le premier de ces deux gaz disparaissant en partie dans la formule d'oxygénation $HO + O = HO^2$; le second disparaissant à son tour dans la formule de réduction $HO^2 + H = 2\,HO$.

Appréciation de la quantité d'eau décomposée. — Lorsqu'on a pris, dans l'emploi du voltamètre, toutes les précautions qui viennent d'être indiquées, il reste à faire connaître les moyens pratiques à l'aide desquels on peut apprécier avec certitude

(1) Lorsque le voltamètre dont on fait usage a déjà servi pendant un certain temps, on se trouve exposé à deux causes d'erreur : 1° les deux électrodes sont polarisées, c'est-à-dire qu'elles renferment à l'état de condensation, l'une de l'oxygène, l'autre de l'hydrogène, et que cette circonstance les rend propres à produire un courant, lorsqu'elles sont réunies par un circuit fermé. L'existence de ce courant secondaire a ainsi pour effet d'exalter ou d'affaiblir le courant principal qu'on se propose d'apprécier; 2° l'eau elle-même est en partie altérée par sa combinaison avec l'oxygène, et renferme, par conséquent, une proportion d'eau oxygénée plus ou moins considérable. La présence de cette eau oxygénée autour de l'électrode négative a pour conséquence de faire disparaître en quantité plus ou moins grande l'hydrogène qui s'y trouve amené par le courant, en sorte que le volume de ce gaz ne donne plus qu'une mesure inexacte de l'intensité du courant.

Pour faire disparaître ces deux causes d'erreur, il suffit, avant d'appliquer le voltamètre à la mesure d'un courant : 1° de faire bouillir l'eau acidulée qu'il renferme, de manière à la débarrasser de toute l'eau oxygénée qu'elle peut retenir; 2° de réunir les deux électricités par un fil conducteur qui les dépolarise en déterminant la combinaison des deux gaz oxygène et hydrogène qui s'y trouvent condensés.

la quantité d'eau que le courant décompose dans un temps donné.

Les deux gaz constituants de l'eau étant séparés d'une manière absolue, et transportés, par le courant, sous deux cloches distinctes, il semble qu'on puisse mesurer l'un ou l'autre indifféremment. Plusieurs raisons s'accordent cependant pour décider la préférence en faveur de l'hydrogène, et, parmi ces raisons, les suivantes méritent d'être signalées :

1° Le volume de l'hydrogène étant toujours plus considérable que celui de l'oxygène, l'erreur que l'on peut commettre dans la lecture du degré inscrit sur la cloche a par cela même une importance beaucoup moindre ;

2° Les deux gaz étant recueillis sur l'eau, une petite quantité de chacun d'eux est absorbée par ce liquide et perdue pour la mesure ; mais l'hydrogène étant moins soluble que l'oxygène, la perte que son volume éprouve par cette cause est en réalité beaucoup plus petite ;

3° Quelques précautions qu'on ait prises pour affaiblir le pouvoir condensant des électrodes et pour diminuer la production de l'eau oxygénée, il n'est jamais possible d'annuler complétement ces deux causes d'erreur. Or, l'observation montre qu'elles influent d'une manière beaucoup plus marquée sur le volume de l'oxygène que sur celui de l'hydrogène.

Par ces diverses considérations, il convient de mesurer de préférence l'hydrogène recueilli sous la cloche négative. Le volume ramené aux conditions normales de température, de pression et d'état hygrométrique, est multiplié par la densité qui appartient au gaz pur dans ces conditions. On obtient ainsi le poids de l'hydrogène dégagé pendant le temps de l'expérience et, par suite, celui de l'eau qui a été décomposée pendant le même temps.

On est convenu de prendre pour *unité d'intensité dynamique* celle du courant qui dégage 1 gramme d'hydrogène en une minute. Si donc, au bout de t minutes, le poids d'hydrogène recueilli est trouvé égal à p, la simple formule $i = \frac{p}{t}$ représente l'intensité du courant.

Pour simplifier les calculs que nécessite la détermination exacte du poids d'hydrogène dégagé, M. Bertin a donné la construction

d'un voltamètre dans lequel, au moyen d'un repère et de dispositions spéciales, on peut arriver à dégager toujours le même volume d'hydrogène dans les mêmes conditions. Le voltamètre de M. Bertin (fig. 150) consiste en un cylindre de verre fermé à chacune de ses bases par une plaque de cuivre. La plaque inférieure est traversée, à jointure hermétique, par deux fils de platine *s* et *t* qui aboutissent aux deux bornes P et N, et qui forment les électrodes de la pile. Le pôle positif *s* est entouré d'un tube à boule C qui se prolonge au-dessus de la base supérieure du cylindre, et qui porte un trait de repère *a*. C'est par ce tube que l'on verse de l'eau acidulée dans le cylindre, jusqu'à le remplir complétement. L'air s'échappe par un tube capillaire D, dont on fait plonger l'extrémité inférieure dans du mercure E.

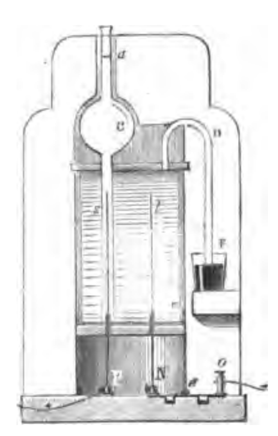


FIG. 150. — Voltamètre de M. Bertin.

Au moment où on ferme le circuit, la décomposition commence ; l'oxygène se dégage par le tube C, tandis que l'hydrogène, s'accumulant à la partie supérieure du cylindre, refoule le liquide dans le tube à boule. Aussitôt que le niveau de ce liquide est parvenu au trait de repère *a*, on ouvre brusquement le circuit ; le courant s'arrête, le dégagement cesse, et si l'on ne connaît pas le volume d'hydrogène qui s'est dégagé, on sait du moins que ce volume est le même dans toutes les expériences, puisqu'il correspond toujours à une même dépression de la colonne liquide : la seule différence est dans l'indication du chronomètre, ou dans le temps t que chaque expérience exige pour fournir le même résultat.

D'après cela, la valeur de p (poids de l'hydrogène dégagé) se trouvant constante dans tous les essais, on peut la représenter par 1 dans la formule précédente, qui devient $i = \frac{1}{t}$. On voit que, dans cette manière d'opérer, l'intensité d'un courant est en raison inverse du temps t qui lui est nécessaire pour dégager l'unité de poids d'hydrogène.

Au lieu de s'attacher à la mesure des gaz dégagés, M. Edm. Becquerel a cherché à déterminer directement le poids de l'eau décom-

posée. L'appareil qu'il a imaginé (fig. 151) consiste en un tube en U, représenté en V V, dans lequel on introduit le liquide acidulé du voltamètre ordinaire. Les deux branches de ce tube sont fermées par des bouchons que traversent des électrodes en platine. Dans l'une des branches plonge l'électrode positive; dans l'autre plonge l'électrode négative. Les gaz dégagés s'échappent au dehors, après avoir traversé des tubes T T T T remplis de ponce sulfurique sur laquelle ils déposent toute l'humidité qu'ils pourraient entraîner. En pesant le système avant et après l'opération, on a, par différence, le poids p de l'eau que le courant a décomposée pendant le temps t.

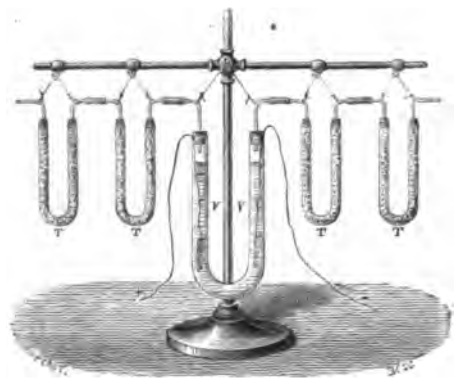


FIG. 151. — Voltamètre de M. Edm. Becquerel.

L'unité précédemment admise se rapportant à 1 gramme d'hydrogène dégagé correspond par cela même à la décomposition de 9 grammes d'eau. La formule qui donne l'intensité du courant, à l'aide de cet appareil, appelé *voltamètre à poids*, devient donc $i = \frac{p}{t \times 9}$.

Toutes les notions qui viennent d'être exposées sont relatives à l'action électrolytique des courants, et aux divers moyens d'en effectuer la mesure : elles étaient nécessaires pour l'intelligence des applications pratiques que peut fournir cet important sujet. Ces applications se résument en deux manipulations distinctes ayant pour objet : la première, de vérifier l'exactitude des lois de Faraday, et de déterminer l'équivalent ou la constitution chimique des composés salins; la seconde, de préparer des métaux purs par la voie de

l'électrolyse. Cette dernière manipulation se terminera par des indications détaillées sur la *galvanocaustique*, que la chirurgie applique aujourd'hui avec tant de succès à l'art de guérir.

VINGT-CINQUIÈME MANIPULATION.

Vérifier, par expérience, les lois de Faraday sur les décompositions électrolytiques. Déterminer, par la même voie, l'équivalent et la constitution chimique des composés salins.

Les lois des décompositions électrolytiques, découvertes par Faraday dont elles portent le nom, ont été généralisées et confirmées par un grand nombre de physiciens, parmi lesquels il convient de citer les noms de Matteucci, de Daniell, de Becquerel, de d'Almeida, de Soret, etc. La vérification de ces lois constitue une manipulation doublement importante, et parce qu'elle met en évidence la relation d'énergie qui existe entre deux forces considérées longtemps comme absolument distinctes, et parce qu'elle conduit aux applications les plus utiles et les plus nombreuses.

1re loi. — *L'action décomposante d'un courant, ou, ce qui est la même chose, la puissance chimique qu'il possède, est exactement la même dans tous les points du circuit qu'il traverse.* — Cette loi n'était pas évidente *à priori*. On pouvait bien admettre que, dans un circuit formé par un conducteur homogène, l'intensité du courant serait la même partout. Mais rien ne permettait de prévoir que, dans un circuit hétérogène, où figureraient des substances de nature très-diverse, inégalement électrolysables et inégalement résistantes, le courant se propagerait encore avec une vitesse uniforme, et avec une même puissance de décomposition à l'égard de toutes les substances traversées. Voici le moyen pratique qui permet de vérifier l'exactitude de cette proposition :

On prend quatre voltamètres différant les uns des autres tant par le degré d'acidité de l'eau qu'ils renferment que par la forme et l'écartement de leurs électrodes, et on les introduit, *simultané-*

ment, dans un même circuit formé par une pile de Bunsen de six éléments ***associés en tension*** (fig. 152).



Fig. 152. — Pile de Bunsen de six éléments associés en tension.

Malgré la résistance fort inégale que ces quatre appareils opposent au passage du courant, on reconnaît que le degré d'activité électrolytique est absolument le même dans chacun d'eux; car, au bout du même temps, les quatre cloches négatives renferment exactement le même volume d'hydrogène (1). Ainsi, quelque nombreuses et quelque variées que soient les résistances apportées dans un circuit, si leur somme est insuffisante pour arrêter le courant, celui-ci passe encore, quoique très-affaibli. Mais, sans tenir compte de l'hétérogénéité des éléments qui composent le circuit, il conserve la régularité de son action primitive, marchant partout



Fig. 153. — Élément de Bunsen séparé.

(1) L'élément de pile de Bunsen (fig. 153) se compose de deux vases concentriques : l'un, extérieur, V, qui peut être en verre, en porcelaine, ou en toute matière analogue; l'autre, intérieur, D, constitué par une terre poreuse que le courant traverse avec rapidité, mais qui ne livre que difficilement passage aux liquides. Dans le premier vase, on introduit un mélange d'eau et d'acide sulfurique, dans lequel on fait plonger un cylindre de zinc amalgamé Z; le second est rempli d'acide nitrique concentré, dans lequel plonge un cylindre de charbon de cornue C. Dès que le charbon et le zinc sont mis en relation, un courant s'établit à travers le vase poreux et les li-

avec la même vitesse, et décomposant la même quantité d'eau dans les voltamètres qu'il traverse (1).

Il est inutile d'ajouter que si les quatre voltamètres de l'expérience précédente, au lieu d'être introduits simultanément dans le circuit, ne s'y trouvaient introduits que *successivement*, de manière à former quatre expériences distinctes, les quantités d'hydrogène recueillies pendant le même temps ne seraient plus à beaucoup près les mêmes. C'est qu'en effet les quatre voltamètres étant très-différents, quant à la résistance qu'ils apportent dans le circuit, le courant, en supposant qu'il ait originairement la même énergie, doit éprouver un affaiblissement fort inégal dans les quatre expériences successives, et décomposer, par suite, des quantités d'eau fort différentes.

2ᵉ loi. — *La quantité de substance décomposée est proportionnelle à la quantité d'électricité qui passe dans un temps donné.* — Cette loi se rapporte au cas où le circuit, au lieu d'être simple et de fournir une seule route au courant, se subdivise en deux ou plusieurs ramifications par lesquelles le courant peut se propager simultanément et dans le même sens. L'expérience montre que, en pareil cas, le courant se partage entre les circuits dérivés proportionnellement aux facilités que chacun d'eux fournit à son pas-

quides. Ce courant marche du zinc au cuivre dans le circuit intérieur, et du cuivre au zinc dans le circuit extérieur.

Lorsqu'on veut assembler plusieurs éléments *en tension*, il suffit de faire communiquer le charbon du premier élément avec le zinc du second, le charbon du second avec le zinc du troisième, et ainsi de suite..... Le charbon libre du dernier élément représente le *pôle positif* de la pile, tandis que le zinc libre du premier élément représente le *pôle négatif* de cette même pile.

(1) Cette égalité d'action chimique dans tous les points d'un circuit traversé par un courant se remarque encore quelle que soit la température de l'eau, quelle que soit la nature ou la proportion des matériaux salins qui s'y trouvent dissous, quelle que soit enfin la pression à laquelle elle se trouve soumise. On peut dire, en résumé, que quand un courant traverse un nombre indéfini d'électrolytes de nature et surtout de résistance très-diverses, il s'y comporte comme il le ferait à travers un conducteur unique et parfaitement homogène qui offrirait, à lui seul, une résistance égale à la somme de toutes les résistances partielles apportées par ces électrolytes. Comme conséquence de cette espèce de fusion ou d'équilibre qui s'établit entre toutes les résistances d'un circuit, il faut que le courant qui doit le parcourir le traverse partout ou soit partout arrêté. Dans l'expérience de vérification précédemment signalée, si l'un des voltamètres venait à offrir une résistance trop grande pour livrer passage au courant, l'électrolyse, rendue impossible dans ce voltamètre, ne pourrait s'effectuer à aucun degré dans les trois autres, encore bien que chacun d'eux, introduit séparément dans le même circuit, dût éprouver une décomposition manifeste et plus ou moins active.

sage. Par conséquent, si un courant, après avoir parcouru un conducteur unique, rencontre une bifurcation formée par deux fils d'un même métal, ayant même longueur et même section, il se partagera également entre ces deux fils; de sorte que, son intensité étant 1 dans le conducteur unique, elle sera $\frac{1}{2}$ dans chacun des fils dérivés. Inversement, si les fils dérivés, qui propagent l'un et l'autre une moitié de courant, viennent à se réunir en un conducteur unique, représentant le circuit principal, le courant reprend, dans ce circuit principal, l'intensité 1 qu'il avait avant sa bifurcation.

L'exactitude de cette proposition a été démontrée au moyen de

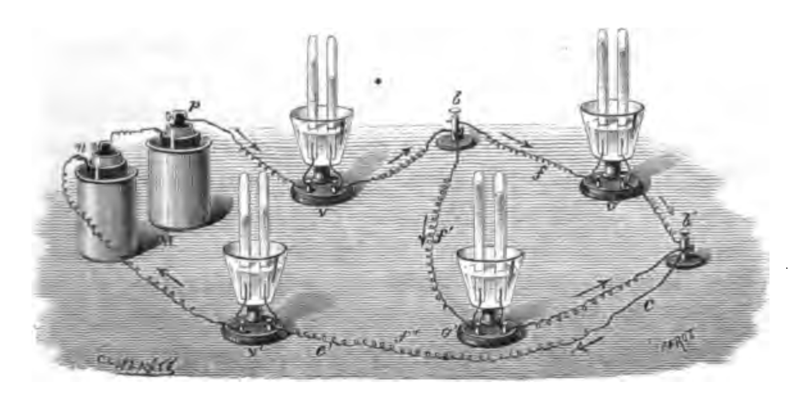


FIG. 154. — Circuit comprenant une pile et quatre voltamètres, dont deux dans des courants dérivés

boussoles de sinus que l'on a placées dans les différents points d'un circuit subdivisé. Mais on peut la démontrer avec tout autant de certitude en faisant usage de voltamètres. Voici la disposition de l'expérience :

On prend une pile de Bunsen de deux éléments, représentée en M (fig. 154). Au pôle positif p de cette pile on attache un fil conducteur qu'on relie d'abord avec un voltamètre à eau acidulée V, puis avec une borne de bifurcation b. A cette borne se trouvent fixés deux fils ff constituant deux circuits dérivés dans lesquels on interpose deux nouveaux voltamètres v, v'. Ces fils étant formés du même métal, et ayant d'ailleurs même longueur et même section, opposent la même résistance au passage du courant, au moment

où celui-ci se présente en *b*. On dirige ensuite les deux fils vers une seconde borne *b'* qui sert d'origine à un fil unique *c c'* dans lequel on interpose un quatrième voltamètre V' ; puis on ferme complétement le circuit en reliant ce voltamètre V' avec le pôle négatif *n* de la pile.

Voici, dès lors, ce qu'on remarque :

Si la somme des résistances opposées par les quatre voltamètres est insuffisante pour arrêter le courant, celui-ci passe; et il est facile de voir qu'il traverse toute l'étendue du circuit, car l'eau est décomposée partout. Mais, en comparant les quantités d'hydrogène dégagées dans les quatre appareils au bout du même temps, on reconnaît :

1° Que ces quantités sont égales entre elles dans les vases V et V';

2° Qu'elles sont encore égales entre elles dans les vases *v* et *v'*;

3° Mais que les quantités d'hydrogène dégagées en *v* et *v'* ne représentent que la moitié de celles qui se sont dégagées en V et en V'.

Ainsi, le courant s'étant partagé également entre *f* et *f'*, l'expérience montre que sa puissance décomposante s'est trouvée réduite à moitié dans chacun de ces fils, ce qui est parfaitement conforme à l'énoncé de la loi.

En donnant à l'un des deux fils un diamètre plus petit ou une longueur plus grande, on augmenterait sa résistance par rapport à l'autre, et les quantités d'hydrogène recueillies en *v* et *v'* ne seraient plus égales. Mais on pourrait reconnaître qu'elles sont proportionnelles aux intensités *i* et *i'* des deux courants dérivés, mesurées comme précédemment à l'aide de deux boussoles de sinus. En tout cas, la somme des quantités d'hydrogène recueillies en *v* et en *v'* représenterait encore la moitié de celles qui auraient été recueillies en V et en V'.

3° loi. — *Quand un même courant traverse successivement plusieurs composés binaires de la forme* AM, *les poids des éléments séparés sont entre eux comme leurs équivalents chimiques.* — Cette loi, qui est une des plus belles de la physique par le lien qu'elle établit entre les phénomènes électriques et les phénomènes chimiques, est en même temps une des plus générales que l'on

connaisse; car les exceptions qu'elle présente sont dues à des causes secondaires qui aujourd'hui s'expliquent facilement.

Dans l'expérience qui nous a servi à vérifier la première loi, c'est une même substance, l'eau acidulée, qui a été placée dans les quatre voltamètres, et ce sont les deux gaz constituants de l'eau, l'oxygène et l'hydrogène, qui ont été recueillis comme produits de l'électrolyse. Que serait-il arrivé, cependant, si les quatre voltamètres eussent renfermé des liquides de nature diverse, capables, comme l'eau acidulée elle-même, de livrer passage au courant?

S'il est vrai, comme le pensait Faraday, que le courant qui agit dans l'électrolyse ne soit que la force chimique mise en circulation et transportée intégralement d'un point à un autre ; s'il est vrai que cette force, agissant à distance, au lieu d'agir au contact, ne perde rien de son énergie, et que la puissance chimique du courant soit exactement la même dans chacun des points du circuit qu'il parcourt, la loi des équivalents électrochimiques en découle comme conséquence nécessaire et rigoureuse; car la même force, agissant partout avec la même intensité, doit décomposer partout des quantités d'électrolytes absolument semblables, ou du moins *équivalentes*. C'est dans cet ordre d'idées que Faraday fut amené à découvrir la loi qui porte son nom.

Pour donner plus de netteté à ses expériences et plus de certitude à ses conclusions, il essaya de décomposer des sels anhydres, rendus conducteurs par la simple fusion au feu. Le succès qu'il obtint avec divers chlorures, tels que ceux d'étain et de plomb (1), fut pour lui l'occasion de détruire un préjugé très-répandu parmi les physiciens, à savoir : que l'eau était indispensable dans les phénomènes de l'électrolyse; que les sels ne pouvaient être décomposés par la pile qu'à la condition d'être préalablement dissous, et

(1) A l'état solide, les composés salins, quels que soient d'ailleurs les métaux qui les constituent, sont tous de très-mauvais conducteurs de l'électricité. Mais lorsqu'ils sont rendus liquides, soit par l'action du feu, soit par celle d'un dissolvant, ils deviennent alors facilement perméables au courant et subissent toutes les conséquences de l'électrolyse. Dans le cas du protochlorure d'étain, si, après avoir introduit ce sel absolument exempt d'eau dans un tube de verre et l'avoir fait fondre à l'aide d'une douce chaleur, on le soumet, ainsi fondu, à l'action d'un courant, même peu intense, les éléments sont séparés et transportés, comme dans les décompositions électrolytiques ordinaires. Le chlore se porte au pôle positif, et l'étain se dépose sur l'électrode négative. L'intervention de l'eau n'est donc pas nécessaire pour que l'électrolyse se manifeste.

que la décomposition obtenue en pareil cas était un effet secondaire, *purement chimique*, auquel l'action directe du courant ne prenait aucune part.

La décomposition du protochlorure d'étain ayant pu être obtenue en dehors du concours de l'eau, Faraday mit à profit cette décomposition pour vérifier ses conjectures sur la loi des équivalents électrochimiques, et voici l'expérience qu'il imagina :

Dans un même circuit formé par une pile de force ordinaire, il interposa, à la suite l'un de l'autre : 1° un voltamètre à eau acidulée; 2° un tube rempli de protochlorure d'étain anhydre, maintenu à l'état de fusion par une lampe à alcool. Ce tube était disposé de façon à recevoir à sa partie supérieure un fil de platine par lequel entrait le courant, et à sa partie inférieure un second fil également en platine par lequel le même courant sortait du tube pour se diriger vers le voltamètre.

Le circuit étant complétement fermé, le courant traversa à la fois les deux électrolytes, et Faraday vit apparaître simultanément un dépôt d'étain sur l'électrode négative du tube, et un dégagement d'hydrogène dans la cloche négative du voltamètre. Lorsqu'il pensa que la décomposition avait été assez prolongée pour que ses produits fussent nettement appréciables, il interrompit le courant, puis il pesa avec soin le fil de platine recouvert d'étain, dont il avait déterminé le poids avant l'expérience. Cette pesée donna $3^{gr},500$ pour le poids de l'étain provenant de la décomposition. D'une autre part, le poids de l'hydrogène dégagé dans le voltamètre, déduit du volume que ce gaz occupait dans les conditions de l'expérience, s'est trouvé être de $0^{gr},059$.

Ainsi le même courant, ayant traversé simultanément et pendant le même temps les deux électrolytes soumis à son action, a séparé et transporté :

$3^{gr},500$ d'étain............	au pôle négatif du tube
$0^{gr},059$ d'hydrogène.......	au pôle négatif du voltamètre.

Il est facile de voir, en représentant par 1 le poids de l'hydrogène recueilli, que celui de l'étain devient 59, chiffre qui représente exactement l'équivalent chimique de ce métal.

Vers la même époque, Matteucci, pratiquant sur les oxysels anhydres l'expérience que Faraday venait de réaliser avec tant de

succès, arrivait au même résultat concernant les équivalents électrochimiques. Il constatait en outre, par des expériences comparatives faites sur le même sel fondu et dissous, que les produits de l'électrolyse étaient absolument les mêmes dans les deux cas, et que le poids du métal déposé était toujours celui qui correspondait à l'équivalent.

En s'appuyant aujourd'hui sur ces faits d'observation qui sont incontestables, on peut vérifier de la manière la plus simple et la plus certaine la troisième loi relative aux décompositions électrochimiques.

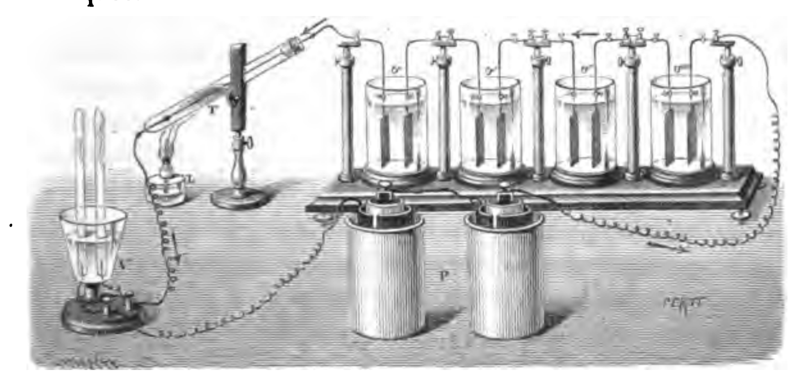


Fig. 155. — Appareil pour démontrer la troisième loi de Faraday sur les équivalents électro-chimiques.

Dans le circuit d'une pile de Bunsen formée de deux éléments P (fig. 155), on interpose :

1° Un voltamètre à eau acidulée, V;

2° Un tube contenant du protochlorure d'étain T, disposé comme celui de l'expérience de Faraday;

3° Quatre vases à décomposition électrolytique, v, v', v'', v''', contenant à l'état de dissolution aqueuse concentrée, le premier du sulfate de cuivre, le second de l'acétate de plomb, le troisième du nitrate d'argent, le quatrième du sulfate de cadmium.

Deux électrodes plongent dans chacun de ces vases, et ces électrodes sont toutes constituées par des lames de platine bien décapées.

Après avoir relié les diverses parties de l'appareil comme l'indique la figure, on établit le courant en fermant le circuit. A l'ins-

tant même l'action électrolytique se manifeste, et elle s'exerce sur tous les points à la fois. On donne à l'expérience la durée nécessaire pour que les produits des divers électrolytes puissent être facilement appréciés; puis on arrête brusquement le courant. On mesure alors le volume de l'hydrogène dégagé dans le voltamètre; on lui fait subir toutes les corrections nécessaires, et on déduit le poids qui lui correspond.

On enlève ensuite les électrodes en platine avec les métaux qui les recouvrent; on les plonge pendant quelques instants dans l'eau distillée pour les laver, puis on les sèche rapidement avec du papier joseph, et on les pèse. Cette première opération terminée, on les immerge dans l'acide nitrique pur qui les débarrasse complétement de leurs dépôts métalliques; on les lave de nouveau, on les sèche et on les pèse. La différence entre les deux pesées donne, pour chaque électrode, le poids de métal qui s'y est déposé pendant l'opération (1) :

Voici maintenant la relation que l'on trouve entre les poids des différents métaux que le même courant a séparés de leurs dissolutions, et transportés sur l'électrode négative de chaque vase. En représentant par 1 le poids de l'hydrogène qui s'est dégagé dans le voltamètre, on a les nombres suivants :

Hydrogène	1
Cuivre	31,7
Plomb	104
Étain	59
Argent	108
Cadmium	56

Ces chiffres représentent précisément les équivalents chimiques des métaux mis en expérience.

On peut donc dire avec Faraday :

Que l'action chimique de l'électricité est définie;

Que la même quantité d'électricité, ou le même courant, décom-

(1) Pour arriver à de bons résultats, il est essentiel que les dépôts soient unis et parfaitement compactes. Sans cette condition, quelquefois difficile à réaliser, on ne pourrait essuyer les électrodes avec du papier joseph sans courir le risque d'en entraîner quelque parcelle. La dessiccation ne serait plus alors ni assez rapide, ni assez parfaite, et les métaux pourraient s'altérer sous la double influence de l'humidité et de l'air.

pose des quantités chimiquement équivalentes de tous les corps qu'il traverse ;

D'où résulte que les poids des éléments séparés pendant le même temps sont tous entre eux comme les équivalents chimiques de ces éléments.

4e loi. — *Le travail chimique intérieur qui engendre l'électricité, dans chaque couple d'une pile, est équivalent au travail chimique produit en un point quelconque du circuit extérieur.* — Lorsque les deux pôles d'une pile en activité sont reliés l'un à l'autre par un fil conducteur, le courant engendré par la pile traverse en réalité la totalité du circuit, c'est-à-dire qu'il parcourt non-seulement le fil conjonctif qui lui est offert, mais la pile elle-même à laquelle se rattachent les deux extrémités de ce fil. On comprend dès lors qu'il doive exister une relation entre l'action chimique qui engendre le courant, et le pouvoir chimique qui appartient à ce même courant.

Soit un élement de pile formé par un vase en verre contenant de l'eau acidulée dans laquelle plongent deux lames métalliques, l'une en zinc Zn, l'autre en cuivre Cu. Soit un voltamètre à décomposition chimique renfermant une solution concentrée de sulfate de cuivre dans laquelle plongent deux électrodes en platine : si l'on vient à relier ces deux appareils par un fil conducteur et à fermer complétement le circuit, le courant passe à la fois dans la pile et dans le voltamètre.

Il marche :	à l'intérieur de la pile........	de Zn à Cu
—	à l'extérieur de la pile........	de Cu à Zn

Comme phénomènes concomitants on peut observer deux sortes de travaux chimiques : l'un qui s'accomplit dans la pile, et qui est la cause du courant : on lui donne le nom de *travail intérieur ;* l'autre qui s'accomplit dans le voltamètre, et qui est la conséquence du courant : on lui donne le nom de *travail extérieur*. Le premier se mesure par le poids de zinc dissous dans la pile ; le second par le poids de cuivre déposé dans le voltamètre.

Or, quand on opère avec tout le soin convenable, on trouve que le travail intérieur et le travail extérieur sont chimiquement équivalents, c'est-à-dire que, pour 32,5 de zinc dissous dans l'élément

de pile pendant un temps donné, on a toujours 31,7 de cuivre déposé dans le voltamètre pendant le même temps.

Soit maintenant une pile semblable à la précédente, mais comprenant quatre éléments au lieu d'un. Les autres conditions de l'expérience restant les mêmes, quelle va être, dans ce nouveau cas, la relation entre le cuivre déposé et le zinc dissous ?

Il est tout d'abord évident que l'action chimique, génératrice du courant, s'établissant à la fois dans quatre cellules, au lieu de s'établir dans une seule, la quantité de gaz dissous pendant le même temps sera quatre fois plus grande, et, par suite, le travail intérieur quatre fois plus considérable.

Mais le travail extérieur ou, ce qui est la même chose, le poids de cuivre séparé dans le voltamètre croîtra-t-il dans le même rapport, de telle sorte que sa quantité demeure chimiquement équivalente à celle du zinc dissous en totalité dans les quatre cellules ? L'expérience montre que cela n'a pas lieu. Elle nous apprend, il est vrai, que le travail extérieur est devenu plus actif ou, en d'autres termes, que la décomposition du sulfate de cuivre dans le voltamètre a marché avec plus de rapidité. Mais lorsqu'on compare, au bout du même temps, les deux travaux intérieur et extérieur, au point de vue des quantités pondérales qui leur correspondent, on reconnaît que le poids du cuivre déposé dans le voltamètre est équivalent au poids du zinc dissous dans une seule des cellules de la pile, ce qui est conforme à l'énoncé.

Pour rendre ce résultat plus net encore et plus concluant, on peut pratiquer l'opération suivante :

Deux flacons à trois tubulures *f f* (fig. 156) renferment de l'eau acidulée dans laquelle plongent, d'une part une lame de zinc amalgamé Zn, d'autre part une lame de platine Pt qui se trouve contenue dans un tube préalablement rempli d'eau acidulée. On comprend que chacun de ces flacons constitue à la fois une pile et un voltamètre; et si on réunit deux éléments semblables, comme l'indique la figure, on a une pile de deux éléments et un ensemble de deux voltamètres. On relie alors la lame de platine du flacon de droite avec l'un des fils d'un voltamètre ordinaire V, et la lame de zinc du flacon de gauche avec l'autre fil du même voltamètre. Le circuit étant ainsi complétement fermé, le courant le traverse dans

toute son étendue, et l'hydrogène se dégage à la fois dans les deux éléments de pile *f f* et dans le voltamètre V.

Or si, au bout d'un certain temps, on vient à interrompre le courant et à comparer les quantités de gaz recueillies, on trouve que le volume d'hydrogène dégagé est exactement le même dans les trois cloches, et qu'en conséquence le travail extérieur accompli dans le voltamètre est égal au travail intérieur accompli dans une seule des cellules de la pile.

Si le voltamètre V, au lieu d'être un voltamètre ordinaire à eau acidulée, était un vase à décomposition électrolytique, renfermant une solution concentrée de sulfate de zinc, il serait facile de reconnaître que le poids de zinc dépensé à l'intérieur de la pile serait

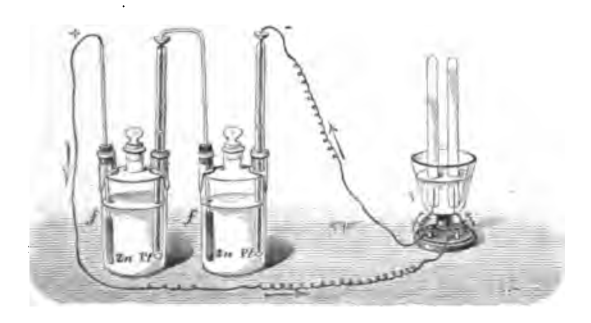


Fig. 156. — Appareil pour démontrer l'équivalence entre le travail extérieur et le travail intérieur d'une pile.

deux fois plus considérable que celui du zinc réduit à l'extérieur de cette même pile.

Ainsi, pour décomposer un équivalent d'électrolyte dans le circuit extérieur d'une pile, il faut dépenser un équivalent de zinc dans chacun des couples de cette pile. Il résulte de là cette conséquence singulière : que le travail extérieur d'une pile reste exactement le même, quel que soit le nombre de couples dont elle est formée, puisque ce travail demeure toujours équivalent à celui qui s'accomplit dans un seul des couples. Mais il faut réfléchir que ce travail extérieur, s'il reste en effet le même *comme quantité*, devient à la fois plus actif et plus efficace : *plus actif*, car il s'accomplit dans un espace de temps beaucoup moindre ; *plus efficace*, car, grâce à ce surcroît d'activité, il peut triompher de certaines

résistances que le même travail, produit par une pile d'un seul élément, ne pourrait pas surmonter.

Circonstances qui s'opposent à une vérification absolue des lois de Faraday. — Quoiqu'on puisse considérer comme parfaitement établies les quatre lois dont nous venons de donner l'énoncé, il est des cas, cependant, et des cas assez nombreux, où elles paraissent démenties par l'observation. Trois causes principales interviennent pour modifier les résultats obtenus : 1° *La conductibilité physique des liquides ; 2° l'inégalité de la puissance chimique des pôles; 3° les actions secondaires dues aux éléments séparés.*

1° *Conductibilité physique des liquides.* — Nous avons eu déjà l'occasion de nous occuper de cette question. En parlant, dans la manipulation précédente, de la transmission de l'électricité par les liquides, nous avons énuméré les expériences nombreuses et contradictoires qui avaient été faites en vue de savoir s'il existait, pour les liquides comme pour les métaux, une conductibilité physique proprement dite. Nous n'avons rien à ajouter à tout ce qui a été dit sur ce sujet. Mais, comme conséquence générale des résultats obtenus, on peut admettre que si les liquides que l'on soumet à l'action d'un courant peuvent transmettre une partie de ce courant par voie de conductibilité, sans éprouver de changement chimique dans leur composition, la quantité d'électricité ainsi transmise est toujours assez faible pour ne modifier que d'une manière insensible les lois de Faraday.

2° *Inégalité dans la puissance chimique des pôles.* — Supposons un vase séparé par une cloison poreuse en deux compartiments égaux, remplis l'un et l'autre d'une solution de sulfate de cuivre, et admettons que dans chacun des compartiments plonge une électrode en platine communiquant, l'une avec le pôle positif, l'autre avec le pôle négatif d'une pile en activité.

Dès que le circuit est fermé, le courant passe, et l'électrode négative se recouvre d'un dépôt de cuivre qui augmente progressivement. C'est là un résultat conforme à tout ce qui a été dit jusqu'ici. Mais, ce qui ne pouvait être prévu, c'est que tandis que la solution contenue dans le compartiment positif a conservé presque intégralement son degré de concentration et sa couleur, celle que renferme le compartiment négatif est notablement affaiblie et décolo-

rée. Il semble que ce soit elle, et elle seule, qui ait fourni le dépôt de cuivre, et il semble par conséquent, ce qui est contraire aux lois jusqu'ici énoncées, que la solution cuivrique de la cellule positive ait pu livrer passage au courant sans subir les effets de l'électrolyse.

Soit de même une série de tubes en U ayant chacun leur courbure inférieure formée par un tube très-fin, et contenant tous une même solution de chlorure d'or, Au^2Cl^3. Si l'on relie les tubes les uns aux autres par un arc de platine, on a dans leur ensemble un appareil électrolytique dans lequel toutes les branches par lesquelles le courant sort sont négatives. Or, en soumettant tous ces tubes à l'action d'un courant fourni par une pile suffisamment énergique, on s'aperçoit au bout d'un certain temps que toutes les branches négatives sont décolorées, alors que les branches positives ont conservé l'intégralité de leur couleur.

Il semble donc, ici comme dans l'expérience précédente, que le pôle négatif soit seul efficace pour produire la décomposition. Cependant ce n'est là qu'une anomalie apparente, dont les expériences de M. D'Almeida ont donné la véritable explication.

Lorsqu'un courant traverse une dissolution homogène et neutre, il la décompose uniformément dans toutes ses parties, et l'affaiblissement que cette solution éprouve est absolument le même au voisinage de chacun des deux pôles. Mais si cette solution devient hétérogène, par l'effet même du courant qui la traverse, si, par exemple, elle devient acide près de l'électrode positive, tout en conservant sa neutralité près de l'électrode négative, la décomposition qu'elle éprouve ne peut plus être la même dans les deux cellules. Dans la cellule positive où le courant rencontre à la fois la solution métallique et l'acide qui s'y est progressivement accumulé, il passe en partie par cet acide, et finit même par y passer en totalité quand sa proportion est devenue suffisamment grande. Dès lors, la solution métallique placée dans cette cellule doit demeurer intacte, protégée qu'elle est par l'acide qui l'accompagne, et qui subit seul l'action électrolytique. Dans la cellule négative, au contraire, la solution métallique ne se trouve mêlée, à mesure que le courant la traverse, d'aucun produit secondaire qui puisse la protéger contre l'action décomposante du courant. L'électrolyse il est vrai en sépare peu à peu le métal (*cuivre dans la première*

expérience, or dans la seconde); mais ce métal étant immédiatement transporté sur l'électrode négative, la solution n'en conserve aucune trace, et l'affaiblissement qu'elle en éprouve ne trouble en rien son homogénéité primitive.

Ces indications sont aujourd'hui établies sur des expériences directes et précises. M. D'Almeida a pu, à volonté, soit en maintenant la neutralité du sel, soit en rendant sa dissolution fortement acide au pôle positif, ou fortement alcaline au pôle négatif, obtenir tantôt l'égalité d'action aux deux pôles, tantôt la prédominance de l'électrolyse dans l'une ou l'autre cellule alternativement.

La conséquence de tout ce qui vient d'être dit est que, quand on veut étudier l'action directe d'un courant sur un sel métallique en vue de vérifier les lois de Faraday, il est nécessaire de maintenir la neutralité de la dissolution pendant tout le temps que le courant passe. C'est à cette condition seulement qu'on pourra éviter l'erreur résultant de la cause perturbatrice qui vient d'être signalée.

3° *Actions secondaires dues aux éléments séparés.* — Les éléments que le courant sépare des électrolytes qu'il traverse ont, au moment où ils deviennent libres, une activité particulière qui les rend très-avides de combinaison. Nous avons déjà insisté sur cette circonstance en rappelant que l'oxygène dégagé dans un voltamètre est toujours au-dessous de la quantité qu'exigent les lois de Faraday, parce qu'une partie de ce gaz, au moment où le courant l'abandonne, se combine, soit avec l'électrode métallique, soit avec l'eau acidulée elle-même.

Toutes les fois qu'une pareille combinaison s'effectue on dit qu'il y a *action secondaire*, et on entend dire par là que le phénomène observé ne résulte pas de l'action directe du courant, mais d'une propriété chimique qui devient manifeste par cela seul que les éléments ont été mis en liberté.

La décomposition du sulfate de potasse, ou de tout autre sel à base alcaline, fournit l'exemple remarquable d'une action secondaire à laquelle le courant ne prend aucune part. Si l'on interpose dans le même circuit un voltamètre à eau acidulée et une solution de sulfate de potasse, on trouve que pour un équivalent d'eau décomposée dans le voltamètre on a un équivalent de sel décomposé dans le vase électrolytique; le radical composé SO^4 est trans-

porté au pôle positif, et le métal simple K est transporté au pôle négatif. Mais ni l'un ni l'autre de ces éléments ne pouvant exister à l'état de liberté sans décomposer l'eau au contact de laquelle ils se trouvent, il se produit une action secondaire à chacun de ces deux pôles :

Au pôle positif..... $SO^4 + HO = SO^4H + O$
Au pôle négatif.... $K + HO = KO + H$

Ainsi l'action directe du courant s'est bornée à produire la séparation ordinaire $SO^4 + K$; et si l'observation présente en outre la décomposition d'un équivalent d'eau comme dans le voltamètre, cette décomposition doit être attribuée à un effet secondaire purement chimique et indépendant de l'action propre du courant, qui reste égale et uniforme dans tous les points du circuit, comme le veut la loi de Faraday.

Les actions secondaires qui se produisent dans les décompositions électrolytiques sont nombreuses et variées. Il importe d'en tenir un compte exact dans les déterminations numériques qui se rapportent à la manipulation actuelle.

Dans la décomposition d'un chlorure métallique, le chlore se porte au pôle positif, attaque l'électrode et s'y combine, même alors que cette électrode est formée par un fil de platine.

Dans la décomposition du sulfate de cuivre, si l'électrode qui amène le courant est en cuivre, il se dissout autant de métal au pôle positif qu'il s'en dépose au pôle négatif. La solution conserve donc le même degré de concentration, et les choses se passent absolument comme si le courant prenait le cuivre de l'électrode positive pour le transporter sur l'électrode négative.

Si le sel soumis à l'électrolyse est le protosulfate de fer $FeOSO^3$, dont la solution est d'un vert pur, on voit cette solution *jaunir* dans le voisinage du pôle positif, l'oxygène et l'acide sulfurique qui arrivent à ce pôle se combinant avec le protosel pour le transformer en sel ferrique, $Fe^2O^3 3SO^3$. Par une raison analogue, mais inverse, si c'est le sulfate ferrique qui est soumis à l'action du courant, on voit la solution se décolorer au pôle négatif par l'action secondaire de l'hydrogène que le courant amène à ce pôle et qui réduit le sel à l'état de sel ferreux.

L'acétate de plomb donne lieu lui-même à une action secon-

daire très-curieuse. L'effet direct du courant est de porter, comme à l'ordinaire, l'acide et l'oxygène au pôle positif, et le métal au pôle négatif. Mais l'oxygène qui se rend au pôle positif se combine avec le protoxyde de plomb non encore décomposé, pour former du bioxyde de plomb PbO^2 qui recouvre l'électrode positive sous forme d'une couche mince, ayant une très-belle nuance et présentant l'apparence des anneaux colorés.

La plupart des actions secondaires qui viennent d'être examinées se produisent au pôle positif et n'apportent qu'un trouble insignifiant dans les réactions qui se manifestent à l'autre pôle. Or comme jusqu'ici, dans la vérification numérique des lois de Faraday, c'est toujours sur l'hydrogène dans le voltamètre, et sur le métal dans le vase à décomposition électrolytique qu'ont porté nos procédés de mesure, les résultats que nous avons obtenus peuvent être considérés comme indépendants de la cause d'erreur dont il s'agit. Il n'en sera plus de même dans ce qui nous reste à dire sur les décompositions électrolytiques ; car notre attention va se trouver portée sur les produits qui se dégagent dans la cellule positive.

Cas où les deux éléments de l'électrolyte ne sont pas représentés par des nombres égaux d'équivalents. — La 3e loi de Faraday, telle qu'elle a été énoncée, s'applique sans réserve à l'électrolyse de tous les composés dont la formule chimique comprend un équivalent de chacun des deux radicaux électropositif et électronégatif. Mais elle ne prévoit pas le cas où l'un des éléments prédomine par rapport à l'autre.

Qu'arriverait-il, par exemple, si l'on interposait dans un même circuit deux solutions concentrées, l'une de protochlorure de cuivre Cu^2Cl, l'autre de bichlorure de cuivre $CuCl$? La proportion de cuivre déposé sur l'électrode négative serait-elle la même dans les deux cas, et le poids du dépôt serait-il encore représenté par 37,7, celui de l'hydrogène dégagé dans un voltamètre étant 1 pendant le même temps et pour le même circuit ?

Faraday ne s'est point occupé de cette question, parce qu'il ne considérait comme conducteurs et électrolysables que les composés formés par des équivalents égaux de chacun de leurs éléments.

Matteucci, cependant, dès l'année 1839, parvenait à décomposer simultanément les deux composés Cu^2Cl et $CuCl$, et il arrivait à cette conséquence que, pour 1 gramme d'hydrogène dégagé dans le voltamètre, les poids de cuivre sont :

63gr,4 ou 2 équivalents, dans le cas du protochlorure.
31 ,7 ou 1 équivalent, dans le cas du bichlorure.

La même expérience, faite par Buff sur les deux chlorures fondus et anhydres, lui a fourni 35,5 de chlore au pôle positif de chacun des appareils.

Il semblait, d'après cela, que la loi de Faraday fût susceptible d'un autre énoncé dans son application à ces sortes d'électrolyse. Mais Matteucci ne put rien tirer de général de ses expériences; car le protochlorure d'antimoine Sb^2Cl^3, interposé dans le même circuit que les chlorures précédents, donna, pour le poids du dépôt métallique, un chiffre de beaucoup inférieur à celui que sa formule chimique semblait indiquer.

C'est à M. Edm. Becquerel qu'il était réservé de faire connaître la véritable action que le courant exerce sur les composés renfermant plus de deux équivalents. Après avoir constaté l'exactitude des résultats obtenus sur les deux chlorures de cuivre, il fut assez heureux pour rectifier celui qu'avait fourni le chlorure d'antimoine, en montrant que la faiblesse du dépôt métallique tenait à une redissolution partielle que ce dépôt avait subie au contact du chlore séparé par le courant. Puis, ayant agrandi considérablement le champ de ses expériences, il reconnut, en opérant sur les sels de la nature la plus diverse, et en écartant soigneusement toutes les causes d'erreur, que, pour un équivalent d'eau décomposée dans le voltamètre, on trouvait toujours, à l'électrode positive du vase à décomposition, un équivalent de radical électronégatif (chlore, iode, brome, oxygène, etc.). Comme conséquence nécessaire, le métal recueilli sur l'électrode négative devait varier de poids selon la proportion relative des deux éléments; et, dans le fait, l'expérience montra à M. Becquerel que la quantité de métal ainsi déposé était toujours et très-exactement celle qui, dans le composé soumis à l'essai, était unie à un équivalent de radical électronégatif.

Le tableau suivant indique le mode de décomposition pour cinq chlorures métalliques de formule chimique différente :

R Cl	donne	1	équivalent	Cl....	et 1	équivalent	: Métal.
R^2Cl	—	1	—	Cl....	2	—	Métal.
RCl^2	—	1	—	Cl....	$\frac{1}{2}$	—	Métal.
R^2Cl^3	—	1	—	Cl....	$\frac{2}{3}$	—	Métal.
R^2Cl^5	—	1	—	Cl....	$\frac{2}{5}$	—	Métal.

Les iodures, les bromures et les oxydes se comportent comme les chlorures de composition analogue. Il en est de même encore des oxysels.

En interposant dans le même circuit deux solutions concentrées, l'une de protosulfate, l'autre de persulfate de fer, on aurait, de part et d'autre, le même poids de radical SO^4. Mais pour 1 équivalent de fer recueilli au pôle négatif dans le cas du sel ferreux, on n'aurait que $\frac{2}{3}$ d'équivalent du même métal recueilli au même pôle, dans le cas du sel ferrique.

De l'ensemble de tous ces faits, M. Edm. Becquerel croit pouvoir tirer cette conclusion générale : que dans l'électrolyse des composés chimiques, ce n'est pas le poids du métal déposé sur l'électrode négative qui donne la mesure de la force du courant, mais celui de l'élément électronégatif (oxygène, chlore, acide, etc.) qui se trouve séparé et transporté à l'électrode positive.

Pour vérifier cette conclusion dans la manipulation actuelle, on peut pratiquer avec tout le soin nécessaire l'opération suivante :

Dans un même circuit, formé par une pile de force moyenne, on introduit : 1° un vase contenant une solution concentrée de protochlorure de cuivre; 2° un vase contenant une solution également concentrée de bichlorure de cuivre ; 3° un voltamètre ordinaire à eau acidulée. Dès que le circuit est complétement fermé, le courant passe à la fois dans le voltamètre et dans les deux solutions métalliques où plongent deux lames de platine faisant fonction d'électrodes. La décomposition électrolytique se manifeste donc en même temps dans les trois vases ; et quand on estime qu'elle a été suffisamment prolongée, on arrête le courant et on pèse les produits.

On trouve alors que, pour 1 gramme d'hydrogène dégagé dans le voltamètre, le poids de cuivre déposé est :

31gr,8 sur l'électrode négative du premier vase,
63 4 id. du second vase.

Ce qui est conforme à l'énoncé précédent; car ce résultat exige que le poids de chlore dégagé au pôle positif soit exactement le même dans les deux solutions.

Malgré les travaux de Matteucci et de M. Edm. Becquerel, il reste encore beaucoup à faire pour connaître le mode exact suivant lequel se décomposent tous les corps dans la formation desquels il entre plus de deux équivalents. Malheureusement, il y en a un certain nombre qui, même à l'état de fusion, ne conduisent pas l'électricité; et s'ils la conduisent après qu'ils ont été dissous dans l'eau, on a tout lieu de croire qu'ils ont formé quelque combinaison particulière avec ce liquide.

Une des objections les plus graves qui aient été faites contre l'énoncé précédent, considéré comme loi générale, est le mode de décomposition que subit l'eau oxygénée, lorsqu'elle est traversée par un courant :

En interposant dans un même circuit deux voltamètres contenant l'un de l'eau ordinaire légèrement acidulée, l'autre de l'eau oxygénée, on devrait avoir, d'après l'énoncé précédent : 1° le même volume d'oxygène dans les deux appareils; 2° un volume d'hydrogène deux fois moins grand dans le voltamètre à eau oxygénée que dans celui à eau pure. Or, c'est précisément le contraire que fournit l'expérience. Pour un équivalent d'oxygène dégagé dans le voltamètre ordinaire, on en trouve deux dans le voltamètre à eau oxygénée; tandis que le volume d'hydrogène est exactement le même dans les deux cas.

Il est vrai que M. Edm. Becquerel donne l'explication de cette anomalie qui, pour lui, n'est qu'apparente. Au lieu de considérer l'eau oxygénée comme formée des deux radicaux $H + O^2$, il la considère comme formée du radical électropositif HO combiné avec le radical électronégatif O. Or, de même que, dans le composé $KOSO^3$, le pôle positif reçoit $SO^3 + O$, c'est-à-dire en apparence deux équivalents d'éléments électronégatifs, de même dans le composé HO^2, le pôle positif doit recevoir $O + O$, ce dernier repré-

sentant l'élément électronégatif de HO, sans qu'il y ait atteinte à la loi ordinaire.

Malgré les doutes qui peuvent rester encore sur le mode de décomposition de ces sortes d'électrolytes, il faut reconnaître que les travaux de Matteucci, et surtout ceux de M. Edm. Becquerel ont considérablement élargi le cercle de nos connaissances sur les décompositions électrolytiques. Les résultats nouvellement obtenus sont tels que, pour les comprendre dans son énoncé, la loi de Faraday doit désormais être formulée de la manière suivante : Quand un courant traverse une série d'électrolytes, les décompositions s'effectuent dans des proportions telles, que les quantités pondérables des éléments électronégatifs, mis en liberté dans les diverses portions du circuit, sont dans les rapports de leurs équivalents chimiques. Comme conséquence de cette loi, les quantités d'éléments électropositifs, simultanément séparés, sont précisément celles, quelles qu'elles soient, d'ailleurs, qui étaient unies aux éléments précédents.

Applications des lois sur les décompositions électrochimiques. — Il est à peine nécessaire de faire ressortir l'intérêt qui s'attache aux déterminations électrolytiques que comporte la loi de Faraday.

S'il est vrai, comme cela paraît aujourd'hui démontré, que les poids des éléments électronégatifs qu'un même courant sépare des composés où ils sont contenus, soient toujours et très-exactement dans le rapport des équivalents chimiques qui appartiennent à ces éléments, on a, dans l'action même de la pile, un moyen de fixer la formule chimique de certains composés à l'égard desquels les autres procédés ne donneraient que des déterminations vagues et incertaines. C'est ainsi qu'entre le protochlorure de cuivre dont la formule peut se représenter par Cu^2Cl ou par CuCl, et le bichlorure de cuivre dont la formule peut se représenter par CuCl ou $CuCl^2$, l'électrolyse tranche la question d'une manière nette et décisive. Elle montre, en effet, que, pour un équivalent d'électricité dynamique, chacun des deux composés dégage un équivalent de chlore (Buff); tandis que le poids du cuivre déposé par ce même équivalent d'électricité dynamique est de deux équivalents pour le premier composé, et d'un seul équivalent pour le second (Matteucci, Becquerel). Comme conséquence nécessaire de ce mode de

décomposition, le protochlorure de cuivre doit avoir pour formule Cu^2Cl, et le bichlorure CuCl.

Il est à remarquer que, dans ces sortes d'expériences, le courant employé n'a pas besoin d'avoir une énergie constante. Comme, d'après la première loi de Faraday, le courant d'une pile, quelle qu'elle soit, a toujours et à tout instant la même puissance chimique dans tous les points de son parcours, il suffit qu'il traverse, pendant le même temps, les deux électrolytes que l'on veut soumettre à l'essai, et le voltamètre qui doit donner la mesure de la puissance chimique du courant pendant le temps écoulé.

Lorsqu'il s'agit de composés binaires dont la formule chimique est parfaitement connue, la loi de Faraday permet de contrôler le poids de l'équivalent, soit de l'élément électronégatif (métalloïde), soit de l'élément électropositif (métal). Le mode opératoire consiste à placer une solution concentrée de ce composé binaire dans le courant d'une pile qui comprend en même temps un voltamètre ordinaire à eau acidulée. On détermine soigneusement les poids des divers éléments que le courant a désunis et transportés pendant le même temps.

Le poids de l'hydrogène dégagé sous la cloche négative du voltamètre étant p, si le poids du métal déposé sur l'électrode négative du vase à décomposition est P, le chiffre qui exprime l'équivalent de ce métal est $\frac{P}{p}$. Il est bien entendu que cette détermination ne peut avoir une certaine valeur que si l'on a tenu un compte exact de toutes les recommandations qui ont été indiquées dans le cours de cette manipulation.

VINGT-SIXIÈME MANIPULATION

Étant donné un alliage d'argent et de cuivre, préparer, au moyen de cet alliage, et par voie électrolytique directe, du nitrate d'argent pur. — Pratiquer, sur des tissus organiques, la galvanocaustique thermique et la galvanocaustique chimique.

La manipulation précédente nous a appris ce qui se passe lors-

qu'un courant traverse deux ou plusieurs dissolutions placées dans un même circuit, mais contenues dans des vases distincts. La manipulation actuelle va nous montrer comment le courant s'y comporte, lorsqu'elles sont mélangées ensemble, formant un même liquide contenu dans un même vase.

Supposons d'abord que les dissolutions dont il s'agit, tout en étant placées dans le même vase, soient encore séparées les unes des autres, mais par de simples cloisons poreuses, telles que les plaques minces de terre argileuse, que le courant traverse avec rapidité, mais qui ne livrent que difficilement passage, soit aux liquides eux-mêmes, soit aux produits de leur décomposition.

Soit, par exemple, un vase VV' (fig. 157) partagé en deux cellules

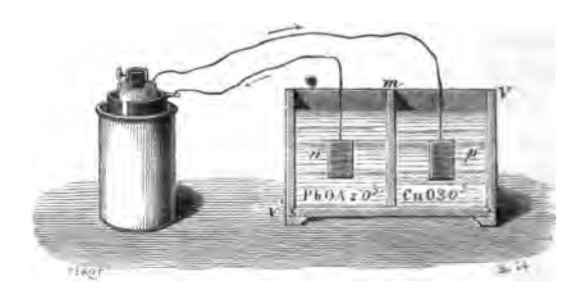


Fig. 157. — Vase à électrolyse, comprenant une cloison poreuse et deux compartiments.

par la plaque mince *m*. Mettons dans la cellule positive *p* une solution concentrée de sulfate de cuivre, et dans la cellule négative *n* une solution également concentrée de nitrate de plomb. Faisons plonger dans chacune d'elles une électrode ordinaire en platine, établissons les communications avec une pile d'énergie suffisante, et fermons complétement le circuit.

En traversant les deux cellules dans le sens indiqué par les flèches, le courant va décomposer les deux dissolutions; mais ceux des produits de l'électrolyse qui seront appelés, par le courant, à changer de cellules, seront d'abord arrêtés par la cloison poreuse qui les sépare. Sur la face gauche de cette cloison se trouvera le radical composé ($AzO^5 + O$) provenant de la décomposition du nitrate de plomb; sur la face de droite, au contraire, se trouvera le radical simple Cu, provenant de la décomposition du sulfate de cuivre. Peu

à peu ces deux radicaux pénétreront la plaque argileuse, s'y rencontreront et formeront le composé $CuOAzO^5$ que le courant détruira à son tour; de telle sorte que, en définitive, l'acide nitrique et l'oxygène appartenant à la cellule de gauche se dégageront autour de l'électrode positive qui plonge dans la cellule de droite, tandis que le cuivre qui appartient à la cellule de droite aura été transporté dans la cellule de gauche, sur l'électrode négative, où se trouve déjà le plomb provenant de la décomposition du nitrate.

Du reste, il ne pourra se former aucune trace de sulfate de plomb, quoique les deux éléments de ce sel se trouvent en présence. On voit, en effet, d'après le sens du courant, que l'acide sulfurique et le plomb sont appelés sur les électrodes qui leur correspondent, et maintenus, par cela même, dans leurs cellules respectives.

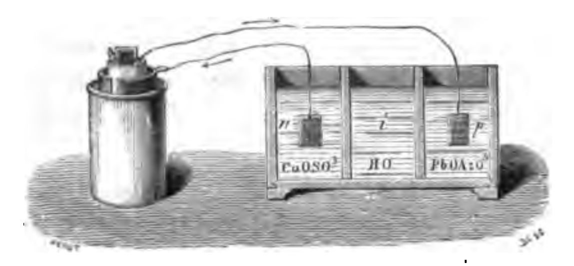


Fig. 158. — Vase à électrolyse, comprenant deux cloisons poreuses et trois compartiments.

Il en serait tout autrement si le courant était renversé, et le résultat deviendrait surtout très-manifeste si le vase V, au lieu de comprendre deux cellules, en comprenait trois, comme le montre la figure 158.

En mettant le nitrate de plomb, $PbOAzO^5$ dans la cellule positive *p*, et le sulfate de cuivre $CuOSO^3$ dans la cellule négative *n*; en remplissant ensuite la cellule intermédiaire *i* d'eau distillée, très-légèrement acidulée par l'acide nitrique pur, voici ce qu'on pourrait remarquer, après un certain temps d'électrolyse :

1° $AzO^5 + O$ se seraient montrés seuls en *p* ;

2° Cu se serait déposé seul sur *n* ;

3° Le radical composé $(SO^3 + O)$ marchant vers *p* aurait ren-

contré dans la cellule intermédiaire le radical simple Pb marchant vers *n*, il s'y serait combiné pour former du sulfate de plomb $PbOSO^3$; et, comme ce composé est à la fois insoluble et indécomposable dans les conditions de l'expérience, il se retrouverait tout entier, sous forme d'un précipité blanc, dans l'intérieur même de la cellule à eau distillée.

Mais qu'arriverait-il, maintenant, si les dissolutions métalliques étaient présentées à l'action du courant sous forme d'un mélange intime et homogène, constituant un seul liquide contenu dans un seul vase où plongeraient les deux électrodes en platine d'une pile en activité? Le courant traverserait-il indistinctement tous les matériaux salins contenus dans la dissolution mixte, ou se propagerait-il, de préférence, par ceux de ces matériaux qui lui offriraient le passage le plus prompt et le plus facile ?

Un grand nombre de physiciens, parmi lesquels il faut citer Matteucci, Becquerel, Daniell, Soret, etc., se sont occupés de cette importante question, et on peut résumer de la manière suivante les résultats auxquels ils sont arrivés.

Lorsqu'un courant pénètre dans une dissolution mixte, contenant un mélange de plusieurs sels, il choisit toujours, pour se propager, la route la plus prompte et la plus facile. Les conditions qui déterminent sa préférence en faveur de tel ou tel composé salin, sont au nombre de deux, savoir :

1° La conductibilité spécifique qui appartient à chaque sel en particulier ;

2° La masse relative, ou la proportion pour laquelle chacun d'eux entre dans la dissolution totale.

L'influence de ces deux conditions se manifeste dans une foule de circonstances.

Soumettons à l'action d'un courant une dissolution mixte renfermant des poids égaux de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre : le cuivre seul se déposera sur l'électrode négative. C'est qu'en effet, lorsque la proportion des deux sels est la même, la conductibilité spécifique du sulfate de cuivre étant supérieure à celle du sulfate de zinc, c'est elle qui détermine la préférence du courant, et le sulfate de cuivre seul est décomposé. Mais augmentons la proportion relative du sulfate de zinc, ses molécules devenant de plus en

plus serrées, finiront par offrir au courant un passage tout aussi facile que celles du sulfate de cuivre qui ont conservé le même degré d'écartement. Le courant, se partageant alors également entre les deux sels, produira une égale décomposition de l'un et de l'autre. Et, en effet, l'expérience montre qu'en pareil cas le dépôt formé sur l'électrode négative est constitué par un mélange à équivalents égaux de zinc et de cuivre.

C'est là, du moins, le résultat qu'on observe lorsqu'en augmentant la proportion de sulfate de zinc dans le mélange on est arrivé au terme où les deux sels fournissent un passage également facile au courant. Mais le courant n'attend pas que cette égalité soit atteinte pour se partager : longtemps avant qu'elle ait lieu, il se distribue déjà entre les deux composés ; seulement il s'y distribue d'une manière inégale et proportionnelle aux facilités qu'il rencontre dans son passage à travers chacun d'eux. En pareil cas, le dépôt électrolytique ne renferme plus les deux métaux dans le rapport de leurs équivalents ; le zinc est en quantité d'autant plus petite que sa proportion dans le mélange soumis à l'électrolyse était plus faible et plus éloignée de celle qui correspond à l'égalité des deux pouvoirs conducteurs.

De quelque manière que se fasse le passage du courant, et quelque variées que soient les proportions relatives des deux métaux qui se déposent sur l'électrode négative, la décomposition se fait toujours de telle sorte que la somme des deux actions produites représente toujours, et très-exactement, l'action définie qui appartient au courant total.

Pour fixer les idées sur ce point, supposons que, dans le circuit qui comprend la dissolution mixte dont nous venons de parler, on introduise un voltamètre destiné à donner la mesure du courant ; et supposons, en outre, qu'après avoir prolongé l'électrolyse pendant un temps suffisant, on mesure avec soin les produits qu'elle séparés pendant ce même temps :

Si l'on représente par 1 le poids de l'hydrogène dégagé dans le voltamètre ; si P représente le poids du cuivre déposé sur l'électrode négative du vase à décomposition ; si P′ représente celui du zinc que le courant a transporté sur la même électrode, il faudra qu'on ait, pour tous les cas possibles, $\frac{P}{31.7} + \frac{P'}{32.5} = 1$. Ce principe était une déduction naturelle de la belle découverte de Faraday ;

mais encore fallait-il qu'il reçut la sanction de l'expérience. Or, cette sanction a été obtenue si manifeste et si précise, qu'il n'est plus possible de conserver le moindre doute à ce sujet.

Lorsqu'on soumet à l'action de l'électrolyse une solution très-concentrée d'acide chlorhydrique HCl, on ne trouve pas autre chose que du chlore à l'électrode positive, et de l'hydrogène à l'électrode négative. Le gaz acide chlorhydrique ayant une conductibilité spécifique beaucoup plus grande que celle qui appartient à l'eau dans laquelle il se trouve dissous, c'est lui seul qui livre passage au courant, et c'est lui seul, par conséquent, qui se décompose. Mais que l'on étende l'acide d'une grande quantité d'eau, les molécules gazeuses, se trouvant beaucoup plus écartées, n'offrent plus, à beaucoup près, la même facilité au passage du courant, tandis que l'effet inverse se produit pour l'eau dont les molécules sont plus rapprochées qu'elles ne l'étaient dans la solution primitive. Il doit donc arriver, et il arrive, en effet, un moment où le courant se partage entre le dissolvant et le corps dissous : on recueille alors tout à la fois du chlore et de l'oxygène au pôle positif, mais en quantités telles que leurs poids réunis représentent un seul équivalent de décomposition.

Des phénomènes analogues se remarquent dans l'électrolyse des acides bromhydrique et iodhydrique ; dans celle des chlorures, des bromures, des iodures. Les effets varient suivant que les solutions sont concentrées ou étendues. Dans le premier cas, le corps dissous supporte seul l'action du courant; dans le second, l'eau elle-même participe au mouvemement de décomposition qu'il détermine.

Les nombreuses expériences faites par Matteucci, sur l'électrolyse comparée des différents sels, l'avaient conduit à admettre que les corps se décomposent d'autant plus facilement qu'ils sont moins stables, c'est-à-dire que l'affinité qui unit leurs éléments est moins forte. Faraday avait exprimé l'opinion diamétralement opposée.

M. Becquerel père, se rangeant à l'avis de Matteucci, a publié un grand nombre de résultats dans lesquels il a cru trouver un moyen de mesurer les affinités chimiques.

Ayant introduit dans une même dissolution un équivalent de nitrate de cuivre, et un équivalent de nitrate de plomb, il remarqua que le premier sel était seul décomposé par l'action du courant. Mais la proportion du second sel ayant été progressivement aug-

mentée, il arriva un moment où sa décomposition eut lieu tout aussi facilement que celle du premier, et alors le dépôt formé sur l'électrode négative se trouva constitué par un équivalent exact de chacun des deux métaux. A ce moment, M. Becquerel crut pouvoir tirer cette conclusion que les affinités que le courant avait à vaincre étaient les mêmes de part et d'autre, puisque le courant se partageait en deux parties parfaitement égales entre les deux sels dissous. Dès lors, il suffisait de connaître les masses relatives pour avoir, dans son opinion, la mesure des affinités en vertu desquelles l'acide nitrique et l'oxygène étaient comparativement unis au plomb et au cuivre.

Sans nier que l'affinité puisse jouer un rôle dans le résultat obtenu, il est incontestable que la conductibilité relative des deux nitrates y prend une part beaucoup plus grande, et rien ne prouve que la résistance qu'un corps oppose au passage du courant soit dans une relation nécessaire avec la stabilité chimique de ses éléments. Il semble même que les deux propriétés soient indépendantes l'une de l'autre.

Ayant ainsi exposé les indications générales qui se rapportent à l'électrolyse des sels mélangés, nous sommes maintenant en mesure d'aborder le problème pratique posé par la manipulation actuelle. Il est toutefois nécessaire de rappeler, en quelques mots, les résultats observés par M. Becquerel, en ce qui concerne un mélange d'argent et de cuivre.

Quand on fait dissoudre 1 équivalent de nitrate d'argent pur dans 100 équivalents d'eau distillée, et qu'on y ajoute successivement 2, 4, 8, 16, 32 équivalents de nitrate de cuivre, le nitrate d'argent est d'abord seul décomposé, et le nitrate de cuivre ne commence à l'être que lorsqu'il y en a plus de 60 équivalents dans la dissolution. Alors les deux métaux se déposent en même temps au pôle négatif, et ils s'y déposent en même proportion, lorsque le nitrate de cuivre atteint la proportion de 67 équivalents pour 1 seul équivalent de nitrate d'argent.

En partant de ces données, nous pouvons très-facilement obtenir de l'argent pur en soumettant à l'électrolyse une dissolution d'argent de monnaie dans l'acide nitrique. On sait que l'argent de monnaie contient 1/10 de son poids de cuivre, ce qui correspond, pour la proportion des deux nitrates, à 3 équivalents de nitrate

d'argent, pour 1 seul équivalent de nitrate de cuivre. En soumettant à l'action d'un courant une dissolution ainsi faite, on peut donc être assuré que l'argent seul, c'est-à-dire l'argent pur, se précipitera à l'électrode négative, et on peut calculer, d'après les données établies par M. Becquerel, que, tant que le poids de l'argent ainsi déposé n'excédera pas les 99 centièmes de celui qui existait primitivement en dissolution dans l'alliage, aucune trace de cuivre ne se déposera sur l'électrode négative.



FIG. 159. — Élément de Grenet, et vase à un seul compartiment pour l'électrolyse du nitrate d'argent.

Voici le détail opératoire :

On prend 25 grammes d'argent de monnaie (une pièce de 5 fr.) que l'on traite par la quantité d'acide nitrique strictement nécessaire pour en opérer la dissolution complète. On ajoute ensuite la quantité d'eau distillée nécessaire pour former un quart de litre ou 250 centimètres cubes de liqueur totale.

On introduit cette dissolution mixte dans un vase à électrolyse V (fig. 159), où plongent deux électrodes p', n' en platine, que l'on met en communication au moyen de fils conducteurs avec les deux pôles p, n d'un élément de Grenet B (1) suffisamment éner-

(1) La pile de Grenet est formée, pour chaque élément, d'un ballon en verre contenant une dissolution saturée à froid de bichromate de potasse, à laquelle on ajoute une quantité d'acide sulfurique égale à celle du bichromate qu'elle renferme. Dans le liquide plonge une lame de zinc amalgamé Zn (fig. 159), qui peut être élevée ou abais-

gique. Le circuit étant complétement fermé, le courant traverse la dissolution, et bientôt on voit se former un dépôt métallique sur la lame négative *n'*. Ce dépôt est l'argent pur, et tant qu'il reste quelques grammes de nitrate d'argent dans la dissolution, on peut être assuré qu'aucune trace de cuivre ne s'est déposée sur l'électrode.

Lorsqu'on estime que l'opération a été suffisamment prolongée, on détache la lame négative, on la lave à plusieurs reprises dans l'eau distillée; puis on la traite par l'acide nitrique pur qui dissout tout l'argent déposé à sa surface, sans toucher au platine qui constitue l'électrode. Le nitrate ainsi obtenu est complétement exempt de cuivre; on le fait cristalliser à la manière ordinaire.

Quant au liquide sur lequel a porté l'opération, on peut le renforcer par une quantité d'alliage égale à celle de l'argent pur que le courant en a séparé. Il est alors possible de procéder à une seconde opération tout aussi certaine que la précédente.

Cette méthode qui permet d'obtenir directement du nitrate d'argent pur, en partant d'un alliage qui contient $\frac{1}{10}$ de son poids de cuivre, est digne de toute l'attention du pharmacien-chimiste. Elle se recommande à la fois par la simplicité de l'opération et par la netteté du résultat.

Galvanocaustique thermique. — Nous avons déjà signalé la propriété que possède le courant galvanique de porter au rouge les conducteurs métalliques qu'il traverse. La chirurgie a tiré de cette propriété un parti très-utile pour cautériser et diviser les tissus organiques. C'est ce mode de cautérisation qui est connu sous le nom de *galvanocaustique thermique*.

Pour se rendre un compte exact de cette transformation d'électricité en chaleur, il importe de connaître les conditions auxquelles

sée entre deux lames de charbon de cornue *cc*. Aux charbons correspond le pôle positif *p*; au zinc correspond le pôle négatif *n*. Lorsque l'on veut suspendre l'action de la pile, on soulève la lame de zinc, afin de supprimer son contact avec le liquide.

Cette pile est, comme on voit, à un seul liquide; aussi n'a-t-elle pas la constance des piles de Bunsen et surtout de Daniell. Cependant elle s'affaiblit beaucoup moins rapidement que les anciennes piles, parce que l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau est absorbé par le bichromate de potasse, et ne produit, par conséquent aucun dépôt, ni aucune polarisation nuisible.

Le grand avantage de la pile de Grenet est d'être très-propre et de ne répandre aucune odeur incommode ou insalubre.

elle se trouve soumise. Ces conditions se résument dans la loi suivante, qui a été découverte par Joule.

Loi de Joule. — Lorsqu'un courant traverse un fil métallique homogène, la quantité de chaleur dégagée dans l'unité de temps est proportionnelle :

1° A la résistance du fil ;

2° Au carré de l'intensité du courant (1).

Lorsqu'on veut faire naître ou développer la chaleur dans un circuit, on a, pour cela, deux moyens : soit qu'on augmente l'intensité du courant en donnant aux éléments plus de surface, ou, ce qui revient au même, en les associant en batterie ; soit qu'on augmente la résistance du fil en choisissant une matière peu conductrice et lui donnant une section de plus en plus petite.

Les appareils destinés à la cautérisation galvanothermique comprennent nécessairement deux parties essentielles :

1° Le cautère proprement dit ;

2° La source électrique.

Le cautère consiste en un fil de platine dont les extrémités sont mises en communication avec les rhéophores de la pile, de manière à fermer le circuit. Le choix du platine a un double avantage : la résistance qu'il offre au passage du courant fait qu'il s'échauffe beaucoup ; et sa difficilé fusibilité fait qu'il peut atteindre les plus hautes températures sans se fondre.

La communication entre le cautère et les rhéophores de la pile a lieu par l'intermédiaire d'un manche isolant en bois ou en ivoire, disposé de manière qu'on puisse, à volonté, fermer ou interrompre le circuit. La figure 161 représente la coupe du cautère galva-

(1) Soit c la quantité de chaleur développée pendant l'unité de temps dans un fil dont la résistance est 1, et qui est traversé par un courant dont l'intensité est 1 ; soit C la chaleur dégagée en un temps t par un courant d'intensité I, dans un circuit de résistance R, on a la relation $C = cI^2Rt$;

En remplaçant R par sa valeur tirée de la formule de Ohm (laquelle est égale à $\frac{E}{I}$, E étant la force électromotrice de la pile), il vient :

$$C = cIEt.$$

D'où l'on conclut que la chaleur dégagée dans un temps donné est proportionnelle au produit de la force électromotrice E par l'intensité I du courant qui traverse le fil.

nothermique. Elle met en évidence deux tiges de cuivre, isolées l'une de l'autre, qui traversent le manche dans le sens de sa longueur, et qui aboutissent, par une de leurs extrémités, avec les fils de la pile, et par l'autre avec les extrémités du cautère. Cette même figure met en relief le mécanisme à l'aide duquel on peut ouvrir ou fermer le circuit. On voit, en effet, que l'une des tiges de cuivre est coupée obliquement, et que, dans l'état ordinaire, les deux parties sont maintenues écartées l'une de l'autre. Le circuit est alors interrompu, et le courant ne passe pas. Pour établir le courant et mettre le cautère en activité, il suffit de presser sur une vis qui fait saillie hors du manche, et qui ramène au contact les deux portions de la tige brisée.

Suivant le but qu'on se propose d'atteindre, on a donné diverses formes au cautère proprement dit; c'est-à-dire à la partie du circuit qui doit être portée à l'incandescence;

La forme en stylet ou en pointe (fig. 160) permet de pénétrer dans la cavité des dents cariées, et de cautériser les trajets fistuleux étroits.

La forme en lame de couteau (fig. 161) permet de couper par ustion, lorsqu'on emploie le tranchant, ou de cautériser, lorsqu'on applique le couteau à plat sur les petites surfaces.

En ce qui concerne la source électrique, on peut prendre telle pile que l'on veut, en se conformant, toutefois, aux indications signalées plus haut, c'est-à-dire en prenant des éléments à grande surface, ou en associant les couples en batterie. De cette manière, on obtient une grande intensité de courant, et, par suite, un grand développement de chaleur. La pile de Grenet au bichromate de potasse peut être employée avec avantage pour cet objet.

La galvanocaustique thermique présente, dans un grand nombre de cas, des avantages marqués sur la cautérisation ordinaire. Les principaux de ces avantages sont les suivants :

1° On peut brûler ou couper des parties profondes, inaccessibles au cautère actuel et aux instruments tranchants ;

2° Les effets de l'opération peuvent être nettement circonscrits et exactement limités ;

3° La cautérisation peut être pratiquée d'une manière rapide et facile ;

4° Employé à la place du bistouri le cautère galvanothermique empêche les hémorrhagies.

Galvanocaustique chimique. — Tandis que la galvanocaustique thermique utilise les effets calorifiques de la pile pour porter à l'incandescence des cautères métalliques destinés à détruire les



Fig 160 et 161. — Galvanocaustique thermique (*).

tissus par ustion, c'est aux effets chimiques que la galvanocaustique chimique emprunte ses moyens de cautérisation.

Lorsqu'on fait passer un courant galvanique à travers une substance animale, il y a décomposition des sels minéraux que cette

(*) Fig. 160. Cautère en forme de pointe. — Fig. 161. Coupe longitudinale du manche, et cautère en forme de lame de couteau.

substance animale renferme. Les acides se rendent à l'électrode positive, les alcalis à l'électrode négative. Si ces électrodes sont inaltérables, c'est sur les tissus que se portent les éléments ainsi séparés, et il en résulte de véritables cautérisations. L'eschare produite au pôle positif est dure et rétractile; celle qui se manifeste au pôle négatif est au contraire molle et non rétractile. La cautérisation est d'ailleurs limitée aux parties directement en contact avec les électrodes.

Dans la galvanocaustique chimique il y a à distinguer, comme dans le cas précédent, la source galvanique et le cautère ou les électrodes.

Comme source galvanique on doit employer une pile à forte tension, car les tissus organiques interposés dans le circuit offrent une grande résistance au passage du courant. Par conséquent les éléments doivent être nombreux, et les couples doivent être associés en série. On doit d'ailleurs donner aux éléments une petite surface pour éviter les effets calorifiques.

Quant aux électrodes qui apportent le courant dans les tissus, leur forme est nécessairement variable et subordonnée à la disposition des parties qu'il s'agit de cautériser. En général on se sert d'aiguilles métalliques que l'on implante dans les tissus à une certaine distance l'une de l'autre. Si l'on veut obtenir des effets de cautérisation aux deux électrodes, il faut que celles-ci soient toutes deux inattaquables par les produits de la décomposition. Si l'une seule des électrodes doit agir, on applique l'autre à la surface du corps; c'est de cette manière qu'on procède lorsque l'on a à cautériser des rétrécissements de l'urèthre.

On a aussi utilisé l'action coagulante de l'électricité positive sur le sang pour la cure des anévrysmes. Ce mode d'application de la méthode électrolytique constitue ce qu'on appelle la *galvanopuncture*.

Circonstances qui se rattachent à la transformation de l'électricité, soit en chaleur, soit en action chimique. — Nous venons de voir le parti utile que la chirurgie a su tirer de la transformation de l'électricité, soit en chaleur, soit en action chimique. Il importe d'entrer dans quelques détails sur ces cas si curieux de transformation.

Quoique Joule ait saisi et énoncé le premier le rapport qui existe entre la puissance d'une pile et la chaleur qu'elle développe, c'est à M. Favre qu'on doit les déterminations précises sur lesquelles ce rapport est fondé. Les expériences de M. Favre ont été faites dans le gros thermomètre à calories dont l'invention lui est due, et elles ont porté sur un élément (*zinc amalgamé, platine, eau acidulée*), disposé de manière à pouvoir pénétrer tout entier dans le moufle du calorimètre. Les résultats se sont alors montrés très-différents, suivant la forme et la disposition du circuit extérieur.

En prenant un fil *gros et court*, il importe peu que ce fil soit en dedans ou en dehors du moufle. Le nombre de calories indiqué par le calorimètre, quand le circuit est fermé, est toujours le même et toujours égal à 18 pour 33 grammes de zinc dissous. C'est qu'en effet la chaleur est concentrée tout entière dans l'élément de pile, tandis que le fil, dont la résistance est pour ainsi dire nulle, ne s'échauffe pas d'une manière sensible.

Au contraire le fil extérieur est-il très-fin et très-long, la résistance qu'il oppose au passage du courant devenant très-grande, il s'échauffe beaucoup, et il n'est pas indifférent alors qu'il soit placé à l'extérieur ou à l'intérieur du moufle. Dans le premier cas, la chaleur qu'il possède étant perdue pour le calorimètre, le nombre de calories que cet instrument accuse est inférieur à 18 pour 33 grammes de zinc dissous, et il en est d'ailleurs d'autant plus éloigné que le fil est plus fin et plus long. Dans le second cas, au contraire, le moufle recevant toute la chaleur qui existe tant dans le fil que dans l'élément de pile, aucune portion de cette chaleur n'est perdue pour le calorimètre, qui reproduit en effet les 18 calories de la première expérience (1).

(1) Pour prouver que l'échauffement d'un fil traversé par un courant dépend, en réalité, de la résistance qu'il oppose au mouvement de l'électricité, on peut interposer sur le trajet d'un même courant deux fils de même longueur et de même section placés bout à bout, l'un en platine, l'autre en argent. L'énergie du courant étant convenablement réglée, on voit le fil rougir dans toute la partie qui correspond au platine, et demeurer sombre dans toute celle qui correspond à l'argent. C'est qu'en effet, dans les mêmes conditions de longueur et de section, le fil de platine offre une résistance beaucoup plus grande.

On peut encore faire l'expérience suivante, qui est très-curieuse dans ses résultats.

Un fil de platine étant porté au rouge sombre par un courant d'intensité bien réglée, on le chauffe en un certain point à l'aide d'une lampe à alcool ; à l'instant même on voit tous les autres points devenir obscurs. C'est que la résistance du fil ayant été aug-

Ainsi la pile peut être considérée comme un appareil qui transporte en divers points du courant la chaleur que l'action chimique a engendrée dans son intérieur, et l'expérience montre que cette chaleur est constante pour la même quantité de zinc dissous.

Il y a pourtant un cas pour lequel la quantité de chaleur développée dans la pile, ajoutée à celle qui se produit dans le circuit extérieur, ne représente pas exactement la chaleur totale : c'est celui où la pile accomplit un travail. Et par travail, il ne faut pas entendre seulement un travail mécanique, tel que celui qui consiste à faire mouvoir une machine ; il faut entendre aussi un travail chimique, comme celui qui consiste à décomposer un électrolyte. La décomposition en effet n'est autre chose qu'un travail mécanique de désagrégation moléculaire, et elle doit, comme les autres travaux, exiger pour s'accomplir l'absorption d'un certain nombre de calories.

Cherchons maintenant à nous rendre compte de l'influence que cette chaleur exerce sur l'effet chimique obtenu dans les différents points du circuit.

On peut admettre d'une manière générale que le travail effectué par un courant en un point quelconque du circuit est emprunté aux actions chimiques qui s'accomplissent dans la pile. L'eau, dans un voltamètre, ne peut être décomposée et réduite à ses éléments qu'en absorbant de la chaleur, ne fût-ce qu'en raison du changement d'état qu'elle subit. Il résulte d'expériences directes faites au moyen du calorimètre à mercure que pour chaque équivalent d'eau décomposée il y a absorption de 34 calories. Ces 34 calories sont évidemment fournies par le travail intérieur de la pile, en sorte qu'on peut dire que la quantité de chaleur dégagée par la dissolution du zinc est, sous forme d'électricité, employée à la décomposition de l'eau.

Parmi les conséquences qui découlent de cette théorie, il en est une très-curieuse que l'expérience a confirmée : on a depuis long-

mentée dans le point qui a subi l'action de la flamme, l'intensité du courant a éprouvé, par cela même, un affaiblissement sensible, et son énergie n'a plus été suffisante pour maintenir au rouge sombre les parties du fil qui n'avaient pas été chauffées.

Si, le fil étant porté au rouge sombre, on le refroidit en un certain point, les autres portions du fil, au lieu de s'obscurcir, prennent un éclat plus vif ; la résistance ayant diminué dans le point refroidi, le courant est devenu plus intense.

temps, reconnu l'impossibilité de décomposer l'eau avec un seul élément voltaïque, et on en a vainement cherché l'explication, tant qu'on n'a point eu connaissance des relations remarquables qui viennent d'être signalées.

Les lois de Faraday exigent que pour un équivalent de zinc dissous dans un élément de pile, il y ait un équivalent d'eau décomposée dans le voltamètre. Or un équivalent de zinc, en se dissolvant, ne donne que 18 calories, tandis qu'un équivalent d'eau, pour se décomposer, en exige 34. La décomposition ne peut donc avoir lieu.

Mais si au lieu d'un couple la pile en comprend deux, les lois de Faraday exigent que, pour deux équivalents de zinc dissous dans la pile, il y ait un équivalent d'eau décomposée dans le voltamètre. Or deux équivalents de zinc, en se dissolvant, donnent 36 calories, tandis qu'un équivalent d'eau, pour se décomposer, en exige 34 seulement. La décomposition est donc possible, et elle a effectivement lieu.

La décomposition de l'eau n'est pas le seul phénomène auquel s'applique cette relation. Pour qu'une pile, quelle qu'elle soit, produise un effet chimique déterminé, il faut que l'électricité fournie par cette pile dégage plus de chaleur que la décomposition électrolitique n'en doit absorber. Pour savoir si cette condition est remplie, il faut remarquer que dans les piles à deux liquides il y a plusieurs actions en jeu, et que la chaleur dégagée finalement n'est que la différence entre les quantités de chaleur dégagée par les combinaisons, ou absorbée par les décompositions.

Ainsi, un seul élément de Volta ne peut pas décomposer l'eau, mais un seul élément de Bunsen la décompose. C'est que, dans ce dernier cas, l'hydrogène qui se rend dans la cellule à acide nitrique réduit cet acide en formant un équivalent d'eau. Les 34 calories résultant de cette formation d'eau s'ajoutent donc aux 18 qui proviennent de la dissolution du zinc, pour former un dégagement total de 52 calories. Il est vrai que la décomposition de l'acide nitrique en absorbe 7, mais les 45 calories restantes suffisent et au delà pour faire face à la décomposition d'un équivalent d'eau dans le voltamètre.

TROISIÈME SECTION

GALVANOPLASTIE. — DORURE ET ARGENTURE

Nous avons vu dans les manipulations précédentes que lorsqu'une dissolution métallique est traversée par un courant d'énergie suffisante, les éléments du sel qu'elle renferme sont désunis et transportés : le métal réduit se porte au pôle négatif de la pile, tandis que l'oxygène et l'acide provenant de la décomposition du sel se portent au pôle positif. C'est ainsi que, dans le cas d'une dissolution de sulfate de cuivre, le pôle positif s'entoure progressivement d'oxygène et d'acide sulfurique libre, tandis que le pôle négatif se recouvre peu à peu d'un dépôt de cuivre métallique pur : $CuOSO^3 = (SO^3 + O) + Cu$.

Ce phénomène de décomposition est depuis longtemps connu. On l'avait observé même alors qu'on n'avait à sa disposition que la pile de Volta ou des piles analogues ; mais, à cause de l'irrégularité du courant et de son affaiblissement rapide, le métal déposé se présentait le plus souvent sous la forme d'une poudre sans cohérence, tout à fait impropre aux usages industriels. L'invention des piles à courant constant donna le moyen d'obtenir des dépôts homogènes et compactes, ayant la consistance et la ductilité des métaux les plus purs fournis par les opérations métallurgiques.

Ainsi fut créée la *galvanoplastie*, art nouveau qui consiste à déposer sur des corps servant d'électrode négative les métaux contenus dans une dissolution traversée par un courant.

Deux questions se rattachent à la galvanoplastie :

1° Étant donné une médaille, un bas relief ou tout autre objet d'art, quel qu'il soit, recouvrir sa surface d'une couche métallique continue, suffisamment épaisse et suffisamment cohérente pour pouvoir s'en détacher facilement. La couche ainsi obtenue constitue un moule ou un cliché négatif, à l'aide duquel il devient possible de reproduire l'objet lui-même avec une merveilleuse fidélité.

2° Etant donnée une surface quelconque, plane ou courbe, polie ou rugueuse, unie ou artistement modelée, la recouvrir d'une couche métallique continue, assez mince pour n'en point modifier la forme, et assez adhérente pour n'en pas pouvoir être séparée. Quand le métal ainsi déposé est l'or, l'argent ou un métal analogue, il a le double avantage de rendre la surface plus agréable à l'œil, et de la protéger contre l'action oxydante de l'air.

A ces deux questions correspondent, dans le cadre des travaux pratiques de physique, deux manipulations distinctes :

1° La fabrication des moules et la reproduction des médailles, ce qui constitue la *galvanoplastie* proprement dite;

2° La galvanisation des surfaces, ce qui comprend la *dorure* et l'*argenture* électrochimiques.

Nous allons donner tous les détails relatifs à ces deux manipulations.

VINGT-SEPTIÈME MANIPULATION

Reproduire une médaille par la galvanoplastie. Former d'abord un moule, soit en alliage fusible, soit en gutta-percha, soit en plâtre, soit en stéarine. Le recouvrir ensuite de cuivre par la méthode électrochimique.

La galvanoplastie est, ainsi que nous l'avons dit, l'art de reproduire les objets par l'électrochimie. Le procédé général consiste à former d'abord un moule ou *cliché négatif* représentant avec fidélité tous les détails de l'objet, puis à placer ce moule au pôle négatif d'une pile, et à le faire plonger dans une solution métallique traversée par le courant.

La galvanoplastie a pour origine une observation faite par Jacobi, à l'époque où il imagina son moteur électrique. La pile qui animait ce moteur était une pile de Daniell dont l'électrode négative était constituée par des lames de platine plongeant dans une solution de sulfate de cuivre. Jacobi remarqua, non sans surprise, que ces lames s'étaient recouvertes d'un dépôt rugueux, dont la surface

interne reproduisait fidèlement toutes les inégalités du métal sur lequel il s'était formé. En répétant l'expérience dans les conditions les plus variées, et en remplaçant les lames négatives par des moules de médailles, il obtint des reproductions fidèles en creux ou en relief des types originaux.

Les matières avec lesquelles on fabrique ordinairement les moules de galvanoplastie sont : l'*alliage fusible*, le *plâtre*, la *gutta-percha*, la *stéarine*.

I. ***Moule en alliage fusible.*** — On forme un alliage avec 8 parties de bismuth, 5 parties de plomb, 3 parties d'étain, et 1 partie d'antimoine. On verse cet alliage fondu dans une soucoupe peu profonde; et, au moment où il est sur le point de se solidifier, on laisse tomber la médaille à sa surface, en ayant soin qu'elle tombe à plat et d'une petite hauteur, et en lui conservant ensuite une complète immobilité. Quand l'alliage est refroidi, il suffit de lui donner un léger choc pour que la médaille s'en détache. On entoure alors le moule d'un fil de cuivre; puis on recouvre son contour et sa face postérieure d'une faible couche de cire fondue, afin que le dépôt métallique qui doit se former dans l'opération subséquente se précipite sur l'empreinte elle-même et non ailleurs.

II. ***Moule en plâtre.*** — 1° Huiler très-légèrement la surface de la médaille qu'il s'agit de reproduire, en ayant soin de pénétrer jusque dans les détails les plus déliés du dessin. Former un rebord tout autour de la médaille à l'aide d'une bande de plomb, de carton ou de gros papier.

Prendre une petite quantité de plâtre de mouleur très-fin, la délayer dans l'eau de manière à obtenir une bouillie très-liquide, et enduire très-légèrement, mais très-complétement la surface de la médaille. Verser ensuite la quantité nécessaire de plâtre gâché en pâte coulante. Faire sécher.

2° Lorsque le moule est sec, le plonger dans un bain de stéarine fondue et très-chaude. L'y maintenir pendant cinq minutes, c'est-à-dire pendant le temps nécessaire pour qu'il en soit partout pénétré. Le tirer ensuite du bain, et le laisser refroidir en le plaçant dans une position telle, que le dessin à reproduire occupe la partie supérieure.

3° Rendre la surface conductrice en la recouvrant d'une couche mince de plombagine (1).

4° Entourer le champ du moule, qui a été lui-même plombaginé, d'un fil métallique destiné à établir la communication de sa surface supérieure avec le zinc de l'appareil dont il va être question. Et pour forcer le cuivre du même appareil à se déposer sur l'empreinte et non ailleurs, recouvrir le contour et la surface inférieure du moule en plâtre d'une couche de cire fondue ou de toute autre substance non conductrice.

III. *Moule en gutta-percha.* — 1° Recouvrir de plombagine la médaille dont on veut prendre l'empreinte.

2° Ramollir la gutta-percha en la maintenant pendant quelque temps dans de l'eau suffisamment chaude. Dès qu'elle est devenue molle et plastique, l'appliquer sur la médaille plombaginée, en exerçant une pression continue avec les doigts, jusqu'à ce qu'elle ait perdu sa plasticité. Par refroidissement, la gutta-percha se détache facilement, et sa surface présente une empreinte en creux très-fidèle de l'objet.

3° Rendre cette surface conductrice à l'aide de la plombagine, et pratiquer sur le champ du moule, comme sur sa face inférieure, les dispositions préparatoires indiquées précédemment pour le moule en plâtre.

IV. *Moule en stéarine.* — Pour fabriquer un moule en stéarine on prend, non pas de la stéarine pure qui n'a pas assez de liant et qui risquerait de se fendiller, mais un mélange de stéarine et de cire, celle-ci étant ajoutée dans la proportion de un à deux dixièmes. On verse ce mélange fondu sur la médaille que l'on a chauffée préalablement et dont on a enduit la surface d'une légère couche d'huile d'olive, afin d'éviter tout à la fois une congélation trop brusque et une adhérence trop intime. On chasse avec soin

(1) Quand on fait usage d'un moule non conducteur, il faut en métalliser la surface, pour qu'elle permette le passage du courant. A l'exemple de Jacobi, nous employons la plombagine qui conduit assez bien l'électricité. Mais beaucoup de praticiens préfèrent rendre la surface métallique. A cet effet ils l'imbibent d'une solution de nitrate d'argent qu'ils font d'abord sécher, et qu'ils exposent ensuite, pendant très-peu d'instants, à la vapeur d'acide sulfhydrique. Le sulfure d'argent qui se forme est un bon conducteur de l'électricité. Ce moyen est surtout employé quand on veut reproduire des objets très-délicats, comme des fleurs, des fruits, etc.

les bulles d'air qui pourraient rester dans les creux du modèle, soit en imprimant de légères secousses au moule, soit en promenant l'extrémité d'un pinceau sur toutes les parties de sa surface. Lorsque le modèle dont on veut prendre l'empreinte est en plâtre, on le plonge dans un bain de stéarine fondue à $+ 70°$, et on l'en retire presque aussitôt. La stéarine liquide pénétrant dans les pores du plâtre, le moule éprouve une dessiccation immédiate. Lorsqu'il est refroidi, on enduit sa surface de plombagine en la frottant avec une brosse douce imprégnée de cette substance. On entoure ensuite le moule d'un rebord saillant en carton ou en gros papier, et dans l'espèce de boîte qui en résulte on coule de la stéarine tiède. Celle-ci, en se solidifiant, reproduit fidèlement en creux la médaille primitive. On l'enlève et, après avoir recouvert sa surface de plombagine pour la rendre conductrice, on répète sur le contour et sur la face inférieure les dispositions préparatoires précédemment indiquées.

Reproduction de la médaille à l'aide de l'un quelconque des moules précédents. — Pour former une médaille en cuivre avec l'un des moules précédents, on peut se servir à volonté d'un appareil *simple*, qui fournit lui-même l'électricité nécessaire à l'opération, ou d'un appareil *composé* dans lequel on fait usage d'une pile proprement dite. Ces appareils ont été modifiés et perfectionnés de diverses manières ; ils ne présentent entre eux que des différences de détail.

Appareil simple. — Cet appareil (fig. 162) comprend trois pièces en verre, savoir :

1° Un vase extérieur *v*, que l'on remplit d'une solution de sulfate de cuivre saturée, légèrement acide ;

2° Un cylindre intérieur C dont le fond est fermé par une peau de vessie, et qui contient une solution aqueuse d'acide sulfurique au vingtième ;

3° Un cylindre intermédiaire C', qui est disposé pour s'appuyer sur les bords du premier vase, et pour servir de support au second, tout en maintenant celui-ci plongé dans la solution de sulfate de cuivre. Un support vertical AB, formé d'une matière isolante, porte une tige métallique horizontale destinée à relier les deux pôles de la pile qui va être formée.

C'est l'ensemble de ce système qui porte le nom d'appareil simple. Au moment de préparer une médaille, on le monte d'abord à blanc, c'est-à-dire sans liquides. On suspend l'un des moules, préparés comme il a été dit, au support SS′ en ayant soin qu'il occupe le fond central du vase extérieur *v*, qu'il soit disposé à plat et dans un plan parfaitement horizontal, enfin que la face sur laquelle le cuivre doit se déposer se trouve en regard de la peau de vessie qui forme le fond du vase C. Au même support SS′ on suspend un disque de zinc amalgamé, qui doit lui-même être placé horizontalement et occuper le milieu du vase C, comme l'indique la figure.

Les choses étant ainsi disposées, on amorce l'appareil : 1° dans

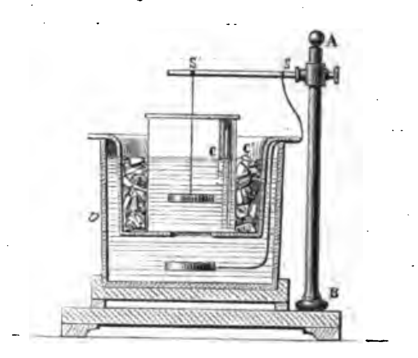


Fig. 162. — Appareil simple pour la galvanoplastie

le vase extérieur *v* où plonge le moule on verse une solution saturée et légèrement acidulée de sulfate de cuivre ; 2° dans l'espace annulaire qui entoure le vase intérieur on place des cristaux de sulfate de cuivre destinés à entretenir la saturation de la solution cuivreuse ; 3° enfin, on verse dans le vase C l'acide sulfurique au $\frac{1}{20}$ jusqu'à recouvrir complétement le disque de zinc. L'action chimique s'établit bientôt, et le cuivre se dépose lentement et régulièrement sur la surface supérieure du moule, en respectant la forme et le modelé de cette surface. Au bout de 48 heures le dépôt a pris assez de consistance pour pouvoir être détaché.

Pour que le cuivre ainsi déposé ait la finesse, la malléabilité, la cohérence nécessaires, il faut observer les précautions suivantes :

1° La surface du zinc amalgamé doit différer très-peu de celle

du moule. Si elle est trop petite le dépôt est cristallin, si elle est trop grande le dépôt est pulvérulent et sans cohérence.

2° La solution de sulfate de cuivre doit être maintenue à l'état de saturation. En effet, lorsque cette solution s'affaiblit, le courant, au lieu de passer par le sulfate de cuivre, $CuOSO^3$, passe par l'eau acidulée, $HOSO^3$: ce n'est plus du cuivre qui se dépose, c'est de l'hydrogène qui se dégage. Il est bien vrai que cet hydrogène réduit le sulfate de cuivre, comme le fait le courant lui-même ; mais le dépôt qui provient de l'action secondaire de l'hydrogène est granuleux et mat, tandis que celui qui est dû à l'action directe du courant est ductile et brillant.

3° Il faut que l'opération soit lente et régulière. Si le courant était trop énergique le cuivre serait cassant. L'expérience indique facilement à quel degré il faut aciduler l'eau pour avoir un courant de force convenable. En général l'eau distillée renfermant $\frac{1}{30}$ d'acide sulfurique est celle qui convient le mieux au succès de l'opération.

4° Il faut, ainsi que nous l'avons dit, placer les moules dans une position horizontale. C'est à cette condition seulement que le dépôt est homogène et uniforme. Quand le moule est disposé verticalement il se produit sur le dépôt des stries et des inégalités d'épaisseur tenant aux courants verticaux qui s'établissent dans le liquide, les couches de ce liquide variant nécessairement de densité à mesure que la décomposition s'opère.

5° Le sulfate de cuivre doit être pur ou tout au moins exempt de sulfate de fer qui s'y trouve souvent mélangé. On a observé en effet que la pureté du sel a une influence marquée sur la beauté du résultat obtenu.

Les appareils simples présentent de grands avantages qu'ils doivent à leur simplicité même. Mais ils ont un inconvénient résultant de l'endosmose qui s'opère nécessairement à travers la membrane, et dont l'effet est de faire passer le sulfate de zinc dans la solution de sulfate de cuivre. Ce passage toutefois ne se fait qu'avec une certaine lenteur, et il faut un temps assez long pour que la solution cuivreuse soit altérée d'une manière notable.

Appareils composés. — On désigne sous le nom d'*appareils composés* ceux dans lesquels la pile génératrice du courant est

extérieure à la solution de cuivre. Il est évident qu'alors le phénomène d'endosmose dont nous venons de parler ne peut plus avoir lieu, et qu'aucune portion du zinc de la pile ne peut passer dans le bain galvanoplastique. On a coutume, quand on se sert des appareils composés, d'entretenir la saturation du bain au moyen d'une lame de cuivre que l'on place à l'extrémité du fil positif de la pile, et qui constitue ce qu'on appelle l'*électrode positive soluble*. C'est qu'en effet, à mesure que par l'effet du courant une certaine quantité de cuivre abandonne la solution pour se déposer sur l'électrode négative, une quantité rigoureusement équivalente du même métal se détache de l'électrode positive, entre en solution et maintient ainsi la liqueur à l'état saturé. Il semble alors que le courant n'ait d'autre effet que celui de détacher progressivement le cuivre de l'électrode positive pour le transporter à l'électrode négative.

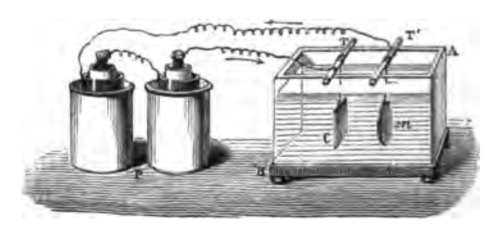


FIG. 163. — Appareil composé pour la galvanoplastie.

L'appareil composé (fig. 163) comprend une pile de Bunsen P, formée d'un ou de plusieurs couples, et une cuve rectangulaire en verre AB, remplie d'une dissolution saturée et légèrement acide de sulfate de cuivre. Deux baguettes en laiton TT′ reposent sur les bords de la cuve et communiquent, l'une avec le pôle positif, l'autre avec le pôle négatif de la pile. On suspend à la tige positive une plaque de cuivre rouge C, destinée à entretenir la saturation de la liqueur. Quant à la seconde tige, elle tient suspendu le moule *m*, préparé comme il a été dit.

Le courant se trouvant ainsi fermé, le sulfate de cuivre est décomposé : l'acide et l'oxygène de la base se rendent au pôle positif, où ils rencontrent l'électrode soluble ; le cuivre isolé et réduit se rend au pôle négatif, où il se dépose lentement sur le moule suspendu à la baguette T′. Au bout de quarante-huit heures ce

moule est recouvert d'une couche compacte de cuivre qui s'en détache facilement si l'on a pris les précautions indiquées.

On a cherché à déposer sur les moules galvanoplastiques des métaux autres que le cuivre, mais on peut dire d'une manière générale que les essais n'ont pas été heureux. L'or et l'argent sont à peu près les seuls métaux qui aient donné de bons résultats. Les dissolutions employées pour cet objet sont les mêmes que celles dont on fait usage pour la dorure et l'argenture : nous en donnerons la composition dans la manipulation qui va suivre. Quant à l'appareil, il est ici nécessaire de recourir à l'appareil composé et de prendre une lame d'or ou une lame d'argent comme électrode positive. Il faut en outre, quand on fait la galvanoplastie à l'argent, métalliser les moules avec la poudre d'argent, au lieu d'employer la plombagine.

VINGT-HUITIÈME MANIPULATION.

Dorer et argenter divers objets en cuivre, tels que capsules, creusets, spatules, etc... Pratiquer successivement le dérochage et le décapage de ces objets, l'immersion dans le bain d'or ou d'argent, et le dépôt galvanique de l'un ou de l'autre de ces deux métaux sur les surfaces cuivreuses.

Principe. — Le principe de cette manipulation est exactement le même que celui de la manipulation qui précède ; l'application seule diffère. Il s'agit ici de former un dépôt galvanique dans des conditions telles, que la couche métallique qui le constitue contracte une adhérence intime avec la surface sur laquelle elle s'est déposée, et qu'elle ne modifie d'ailleurs ni la forme, ni le contour de cette surface.

Un dépôt d'or ou d'argent présentant les conditions d'adhérence et de finesse que nous venons de signaler est beaucoup plus difficile à obtenir que la couche de cuivre formée sur un moule galvanoplastique. Dans ce dernier cas en effet on n'a guère à s'inquiéter de l'énergie variable de la pile, les limites entre un

courant trop fort et un courant trop faible ayant toujours une certaine étendue. Au contraire ces mêmes limites sont assez restreintes, lorsqu'il s'agit de former un dépôt d'or ou d'argent, et ce n'est que par une étude approfondie qu'on parvient, dans l'un comme dans l'autre cas, à donner au courant le degré d'intensité qui convient au succès de l'opération.

Avant de connaître la décomposition des sels par la pile, on dorait les surfaces et on les argentait au moyen du mercure. C'était là un procédé coûteux et insalubre. On le remplace aujourd'hui par le procédé galvanique, qui a subi depuis sa découverte de nombreux et utiles perfectionnements. La connaissance de ces perfectionnements importe au pharmacien lui-même comme à l'industriel, car en lui donnant le moyen de changer la nature métallique des vases et ustensiles qu'il emploie, tels que bassines, creusets, capsules, etc., elle lui permet de rendre leurs surfaces inoxidables à l'air et inattaquables même par les agents les plus énergiques.

Causes qui déterminent le dépôt électro-chimique. — Lorsque, dans une dissolution métallique quelconque, on vient à plonger un métal plus oxidable que celui qu'elle renferme, on sait qu'il s'opère une substitution par le simple effet des affinités chimiques. Le nouveau métal se substitue au premier dans la combinaison saline, et celui-ci se dépose le plus souvent à l'état pulvérulent, mais quelquefois aussi sous forme de couche cohérente qui recouvre la surface du corps précipitant : ce dernier effet se remarque dans le cas d'une lame de fer plongée dans une dissolution de cuivre.

Dans un grand nombre d'opérations de ce genre, le dépôt observé provient du concours simultané de l'affinité chimique et des forces électriques. L'exemple le plus remarquable que l'on puisse citer à ce point de vue est celui qui se rapporte à l'*étamage des épingles*. Lorsqu'on jette un paquet d'épingles en cuivre ou en laiton dans une solution de protoxyde d'étain il ne se produit aucun effet sensible, quelle que soit d'ailleurs la durée de l'immersion. Mais vient-on à plonger dans la liqueur un fragment d'étain métallique, en ayant soin qu'il touche une des épingles, on voit cette épingle et toutes celles qui sont en contact avec elle se re-

couvrir immédiatement d'une couche d'étain. Il est évident qu'au moment où le fragment d'étain a été introduit, il s'est formé un couple voltaïque qui a décomposé le sel d'étain dissous, et transporté son métal sur le cuivre des épingles.

Dorure et argenture par simple immersion. — De toutes les opérations qui ont pour but de produire des dépôts adhérents, la dorure et l'argenture sont assurément celles qui ont le plus exercé la sagacité des inventeurs. On a cherché d'abord à pratiquer la dorure et l'argenture par simple immersion, c'est-à-dire au trempé. Le procédé consistait à plonger l'objet convenablement préparé dans un bain de chlorure d'or ou de nitrate d'argent aussi neutres que possible. L'opération était des plus simples; mais les résultats étaient peu satisfaisants : les dépôts obtenus étaient toujours très-minces et très-peu adhérents, quelque prolongée que fût l'immersion. C'est qu'en effet l'affinité chimique étant la seule cause déterminante du dépôt, la décomposition du sel avait une limite nécessaire et devait s'arrêter au terme où la surface du métal précipitant était complétement recouverte par une pellicule, même très-mince, du métal précipité. L'effet obtenu était donc insuffisant dans la plupart des cas. Il résultait d'ailleurs d'expériences comparatives très-soignées, que la plus mauvaise dorure au mercure donnait encore des dépôts plus épais et plus adhérents que celle qui avait été pratiquée par le procédé de l'immersion dans les conditions les plus favorables.

Dorure et argenture par voie électrochimique. — On eut donc la pensée de recourir aux procédés électrochimiques. La pile offrait en effet ce double avantage, qu'elle rendait l'opération indépendante de l'oxydabilité comparée des deux métaux en présence, et qu'elle permettait à l'opérateur d'effectuer une décomposition sans limites.

Dès 1828, De la Rive avait imaginé un appareil assez semblable à celui que nous avons décrit dans la manipulation précédente sous le nom d'*appareil simple*. L'objet à dorer, après avoir subi l'opération du décapage, était placé dans une dissolution très-étendue de *chlorure d'or* aussi neutre que possible, renfermée dans une espèce de sac en baudruche ou en peau de vessie. Ce sac plongeait dans un bocal rempli d'eau acidulée, où se trouvait un

cylindre creux de zinc entourant la vessie cylindrique. Dès qu'on établissait, au moyen d'un fil métallique, la communication entre le zinc et l'objet à dorer, on voyait celui-ci se recouvrir d'une couche jaune, brillante, et le dépôt continuait à se former aussi longtemps que l'opérateur le désirait, c'est-à-dire aussi longtemps qu'il laissait subsister la communication entre les deux électrodes.

Cet appareil simple pouvait en effet convenir toutes les fois que les pièces à dorer étaient de très-petite dimension et que la couche d'or devait être très-mince. Mais dès que les pièces atteignaient un volume moyen et que le dépôt d'or devait acquérir une certaine épaisseur, le résultat n'était plus acceptable : 1° l'endosmose qui se produisait à travers la membrane déterminait le passage du zinc dans le bain d'or et altérait par suite la nature du dépôt formé ; 2° l'impossibilité d'obtenir une liqueur parfaitement neutre s'opposait à ce qu'on obtînt une dorure suffisamment adhérente.

Perfectionnements apportés par MM. Elkington et de Ruolz. — Deux perfectionnements importants ont été introduits dans les procédés de dorure et d'argenture par MM. Elkington et de Ruolz. Ils peuvent se résumer en deux points essentiels :

1° L'abandon des dissolutions de chlorure d'or et de nitrate d'argent jusque-là employées, et leur remplacement par des solutions présentant une réaction alcaline ;

2° L'emploi d'un appareil composé, substitué à l'appareil simple.

Le premier perfectionnement a été obtenu par M. de Ruolz, à la suite de nombreux essais faits sur les dissolutions d'or les plus variées. Ce chimiste a reconnu que les liquides qui donnaient les meilleurs résultats étaient : 1° le *chlorure double d'or et de sodium* dissous dans la potasse caustique ; 2° le *chlorure d'or* dissous dans le prussiate jaune de potasse, employé en excès; 3° le *sulfure d'or* dissous dans le sulfure de potassium.

En pratique on a généralement adopté les *cyanures d'or* ou *d'argent* dissous dans un excès de cyanure alcalin. Voici la composition des deux bains le plus ordinairement employés :

BAIN D'ARGENT.

Cyanure d'argent.........	2	grammes.
Cyanure de potassium.....	10	—
Eau distillée.............	250	—

BAIN D'OR.

Chlorure d'or............	1	gramme.
Cyanure de potassium.....	10	—
Eau distillée.............	200	—

Le second perfectionnement porte sur l'emploi d'un appareil composé, c'est-à-dire sur l'emploi d'une pile extérieure au bain. Comme premier avantage, cette disposition offre celui de supprimer le diaphragme poreux, et d'éviter ainsi les fâcheux effets de l'endosmose. Mais elle permet, en outre, de régler le courant, de graduer son action, et de lui donner l'énergie nécessaire pour former un dépôt d'épaisseur convenable.

M. Roseleur a signalé une disposition ingénieuse qui permet à l'opération de se limiter elle-même d'une façon en quelque sorte automatique. A l'une des extrémités d'un fléau de balance se trouvent suspendues, plongeant dans le bain de dorure, les pièces diverses qu'il s'agit de dorer. On en fait la tare à l'aide de grenaille placée dans l'autre bassin, et on ajoute ensuite dans le même bassin des poids marqués représentant la quantité pondérale d'or que l'on veut déposer sur les pièces. Tant que cette quantité n'est pas atteinte, le fléau conserve sa position, le courant passe et la décomposition se poursuit. Mais dès qu'elle est dépassée, le fléau s'incline en sens contraire et produit une interruption qui arrête toute action électrolytique et, par suite, tout dépôt ultérieur.

Les deux perfectionnements que nous venons de signaler résument la disposition aujourd'hui en usage dans les procédés de l'argenture et de la dorure. Nous allons décrire le mode opératoire, tel qu'il est pratiqué dans le cours des manipulations de l'École.

Mode opératoire. — 1° Chauffer la pièce, ordinairement en cuivre, qu'il s'agit d'argenter ou de dorer, afin d'enlever la matière grasse qu'elle peut retenir à sa surface. Cette opération s'appelle le *recuit*.

2° Plonger la pièce encore chaude dans un bain d'acide sulfurique au dixième, afin d'enlever la couche de protoxyde et de bioxyde de cuivre qui s'est formée pendant l'opération du recuit. La maintenir ainsi pendant un quart d'heure; puis la frotter avec une brosse dure; la laver à l'eau distillée et la faire sécher dans la sciure de bois légèrement chauffée. Cette seconde opération est le *dérochage*.

3° La pièce présentant encore des taches irisées, la plonger dans un nouveau bain fait de parties égales d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Au sortir de ce second bain, la plonger dans un troisième composé d'acide nitrique, dans lequel on a mis un peu de chlorure de sodium, et enfin la laver parfaitement à l'eau distillée. Cette troisième série d'opérations constitue le *décapage*.

4° Suspendre la pièce ainsi préparée à l'électrode négative d'une pile formée de deux éléments de Bunsen pour le bain d'argent, et de quatre éléments pour le bain d'or (1). Suspendre à l'électrode positive de la même pile une lame d'or ou d'argent, destinée à entretenir à un état de concentration constant le liquide soumis à l'électrolyse.

5° Placer une grande capsule en porcelaine sur un bec de gaz de Bunsen. Y introduire la solution d'or ou d'argent sur laquelle on doit opérer, et, quand on a élevé la température à 60°, faire plonger dans cette solution les deux électrodes positive et négative dont il vient d'être question.

L'action électrochimique s'établit aussitôt; les deux éléments du cyanure sont désunis et transportés à leurs pôles respectifs. L'or se rend au pôle négatif, où il rencontre l'objet à dorer qu'il recouvre d'un dépôt régulier et uniforme; le cyanogène se porte au pôle positif, où il rencontre la lame d'or avec laquelle il se combine pour régénérer du cyanure d'or en quantité précisément égale à celle qui a été détruite par le courant. Ainsi le titre de la solution demeure invariable, ce qui est une condition essentielle pour le succès de l'opération.

Les phénomènes sont tout à fait analogues avec le bain d'argent.

6° Lorsque la couche d'or ou d'argent a reçu une épaisseur suffi-

(1) Cette différence tient à ce que l'argent offre beaucoup moins de résistance que l'or au passage du courant.

sante, retirer l'objet du bain et le soumettre au *gratte-boëssage* et au *brunissage*. Cette opération consiste à frotter sa surface à l'aide d'une brosse en laiton et d'un brunissoir en acier très-poli et très-dur. La couleur mate se trouve alors changée en une couleur brillante.

L'appareil représenté (fig. 164) permet de pratiquer facilement les opérations qui viennent d'être décrites.

En *c* se trouve la capsule de porcelaine contenant le bain d'or ou d'argent, dont on peut élever la température au moyen du bec de gaz *m*. Deux tiges en cuivre *t*,*t'* reposent sur le bord du vase, et sont destinées, l'une *t'*, à soutenir l'objet et à le maintenir plongé dans le bain ; l'autre *t*, à supporter une lame d'or ou d'argent *l*,

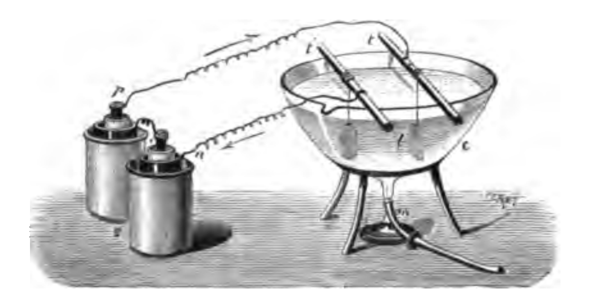


FIG. 164. — Appareil pour la dorure et l'argenture

qui maintient le bain métallique à l'état de concentration convenable. La pile extérieure est en P. Le fil qui part du pôle positif *p*, communique, par l'intermédiaire de la tige *t*, avec un fil d'or soudé à la lame qui plonge dans le bain. Quant au fil négatif, il est mis en relation avec l'électrode négative par l'intermédiaire de la traverse métallique *t'*.

Conditions d'adhérence du dépôt. — Un des points les plus difficiles à obtenir dans la dorure ou l'argenture électrique, c'est l'adhérence intime du dépôt avec la surface sur laquelle il se forme. La première condition est que cette surface soit parfaitement nette, ce qui exige un dérochage et un décapage très-soignés. Il faut ensuite que l'objet ainsi décapé soit immédiatement plongé dans le bain, car une des causes qui s'opposent le plus à l'adhérence est la présence d'une couche d'air sur la surface qui doit recevoir le dépôt. Il faut, enfin, que le courant soit lent et gradué pour que les

molécules d'or ou d'argent puissent venir se loger sans trouble dans les interstices moléculaires que présente la surface à recouvrir. Plusieurs industriels sont dans l'usage, pour augmenter l'adhérence du dépôt, d'amalgamer d'abord la surface des objets en les plongeant, après qu'ils ont été bien décapés, dans une solution étendue de protonitrate de mercure. Il est vrai qu'on obtient ainsi une dorure solide et très-adhérente; mais cette dorure a l'inconvénient de présenter un aspect mat, que l'on ne peut rendre brillant, le mat et le poli n'étant, pour la dorure, que le résultat du mat et du poli primitif de la surface à dorer.

Effet de l'intensité du courant.—Nous venons de voir que l'intensité du courant a une influence marquée sur l'adhérence du dépôt : l'observation montre qu'il en exerce aussi une très-grande sur la couleur et l'apparence de ce dépôt (1). Ainsi on peut, en diminuant graduellement l'intensité du courant qui traverse un même bain, voir le dépôt d'or passer successivement, et par des nuances souvent insensibles, du noir brunâtre au noir purpurin, au brun, au rouge, au rouge jaunâtre, et, enfin, à la dorure jaune, qui est la plus parfaite, c'est-à-dire celle dont l'adhérence est la plus grande. Pour apprécier l'intensité du courant, les ouvriers se contentent, en général, d'évaluer approximativement la quantité d'oxygène qui se dégage à l'électrode positive ; évaluation tout à fait inexacte, à cause de l'étendue et de la nature variable de cette électrode. On trouverait sans doute de grands avantages dans l'emploi d'un galvanomètre et d'un rhéostat (2). Mais ces instruments ne pourraient être employés dans les ateliers de dorure qu'autant qu'on aurait simplifié leur construction, de manière à les mettre à la portée des ouvriers et à rendre leur maniement plus commode.

Influence de la composition du bain sur la couleur de la dorure.— Si le même bain peut donner une série de couleurs différentes, suivant l'intensité du courant qui le traverse, le même courant peut aussi donner des nuances très-distinctes, suivant la composition du bain qui fournit la dorure. Une certaine quantité

(1) Cet effet paraît tenir aux variations que le courant détermine dans l'état moléculaire de la couche d'or déposée.

(2) Le galvanomètre donnerait à tout instant la mesure de l'intensité du courant, et le rhéostat permettrait d'augmenter ou de diminuer la résistance, de manière à donner au courant le degré d'intensité réclamé par l'expérience.

d'argent, ajoutée au bain d'or, rend la dorure plus pâle. La teinte se modifie à mesure que la quantité d'argent augmente ; et si la proportion de ce métal s'élève au douzième du poids de l'or contenu dans la dissolution, le dépôt formé constitue ce qu'on appelle l'*or vert*. Comme, dans ces bains mixtes, l'argent se dépose plus rapidement et plus facilement que l'or, il faut en ajouter une nouvelle quantité de temps en temps pour maintenir constante, autant que possible, la composition du bain. L'*or rouge* exige l'intermédiaire du cuivre ; mais il vaut mieux cuivrer l'objet préalablement, que de mettre du cuivre dans la solution d'or. L'expérience a montré que cette disposition donnait une dorure d'un brun terne.

La facilité qu'on a de changer la couleur du dépôt en changeant la composition du bain a conduit à donner des couleurs différentes aux diverses parties d'un même objet, en recouvrant d'un vernis isolant celles de ces parties qui doivent rester intactes, et laissant à découvert celles qu'on veut revêtir de la couche galvanique. Quand la pièce est ainsi nuancée de couleurs diverses, on dissout le vernis dans l'essence de térébenthine à froid ; on lave la surface à l'eau de savon, puis à l'eau distillée chaude, et on essuie avec un linge fin.

Influence de la température. — En employant le même bain et le même courant, on peut remarquer que la dorure se fait plus vite quand le liquide est chaud que quand il est froid. Dans deux expériences comparatives faites avec la même solution et le même courant, mais à des températures différentes, l'une à + 60°, l'autre à + 35°, on a obtenu, pendant le même temps (2 minutes), 680 milligrammes d'or déposé dans le premier cas, et 28 milligrammes seulement dans le second. On a remarqué, en outre, que la dorure est plus belle à chaud qu'à froid. La température exerce donc une influence très-sensible sur la rapidité comme sur la beauté du résultat ; et c'est pour cette raison que, dans le procédé opératoire, nous avons indiqué le degré du thermomètre auquel le bain devait être soumis pendant l'action du courant.

Des différents métaux qui constituent les dépôts électrochimiques. — L'or et l'argent ne sont pas les seuls métaux que l'on applique en couches adhérentes par voie électrolytique. On est parvenu à obtenir des dépôts galvaniques de platine, de cuivre, d'étain, de zinc, de nickel, etc., en employant des solutions conve-

C'est précisément l'étude expérimentale de ces lois qui doit faire l'objet de la manipulation qui va suivre.

VINGT-NEUVIÈME MANIPULATION

Vérifier les lois de la chute des corps par l'action simultanée de deux électro-aimants, dont l'un met le mobile en mouvement, et dont l'autre permet de mesurer tout à la fois l'espace parcouru et le temps employé à le parcourir.

Quoique les lois que cette manipulation a pour but de vérifier se rapportent à une partie de la physique que le pharmacien a peu d'intérêt à étudier et à approfondir, il nous a semblé cependant qu'il y aurait quelque importance à familiariser les élèves avec un appareil qui met en évidence, de la façon la plus ingénieuse et la plus utile, le fonctionnement des piles, le mécanisme des électro-aimants et l'oscillation des lames vibrantes.

Plusieurs appareils ont été imaginés pour vérifier les lois de la chute des corps. Sans parler du *plan incliné de Galilée* et de la *machine d'Atwood*, qui ralentissent assez le mouvement du mobile pour rendre directement appréciables la mesure de l'espace qu'il parcourt et celle du temps qu'il met à le parcourir, on doit mentionner, au point de vue de la manipulation actuelle, l'*appareil enregistreur de M. Morin*. Les choses, en effet, sont tellement disposées dans cet appareil que le corps, en tombant, trace une courbe sur un cylindre tournant, et que cette courbe représente avec fidélité le mouvement dont il s'est trouvé animé à chaque instant de sa chute.

La machine de M. Morin offre en réalité un grand intérêt, car elle peut être regardée comme le type des appareils enregistreurs que les physiologistes ont employés avec tant de succès, dans ces derniers temps, pour étudier les mouvements qui s'accomplissent dans l'organisme vivant.

L'appareil de M. Bourbouze présente des avantages particuliers

que nous ferons connaître à la fin de cette manipulation. Pour le moment, nous allons définir les principes sur lesquels il repose, et le mécanisme à l'aide duquel il fournit ses indications.

Principes de l'appareil de M. Bourbouze. — 1° Quand une lame élastique, momentanément écartée de sa position d'équilibre, revient d'elle-même à cette position, elle n'y revient pas par un mouvement unique, en sens inverse de celui qui a produit le changement de figure, mais par une suite d'oscillations qui la transportent en deçà et au delà de la position d'équilibre, et qui ont, comme les oscillations du pendule, le grand caractère d'être toutes *isochrones*.

2° Lorsqu'un cylindre, mobile autour d'un axe horizontal, est mis en mouvement par un poids qui tombe, la vitesse de sa rotation est proportionnelle à celle du mobile qui l'entraîne ; en sorte que les espaces parcourus par le cylindre pendant les temps t et t' sont entre eux dans le même rapport que les vitesses dont le mobile s'est trouvé animé pendant les mêmes temps.

3° En soumettant à l'action d'une même pile deux électro-aimants, dont l'un maintient la lame élastique écartée de sa position d'équilibre, et dont l'autre empêche le mouvement du cylindre, malgré le poids qui le sollicite, il suffit, à un moment donné, d'interrompre le courant pour donner à l'instant même naissance à deux mouvements : celui de la lame qui vibre, et qui mesure le temps ; celui du cylindre qui tourne, et qui mesure l'espace.

Description de l'appareil. — L'appareil (fig. 165), qui réalise l'application de ces principes comprend les pièces suivantes :

1° Un cylindre A, et une roue à gorge B, montés tous deux sur un même axe horizontal autour duquel ils peuvent tourner librement entre deux pivots P P. Deux masses de fer doux M M', ayant la forme et la disposition que représente la figure, sont attachées aux extrémités d'un fil très-fin qui passe sur la roue à gorge. Comme ces masses ont exactement le même poids, elles se font équilibre dans toutes les positions qu'elles occupent. Mais on peut placer au-dessus de l'une d'elles un petit poids additionnel N : la pesanteur agissant alors sur ce petit poids, quand son action est permise, rompt l'équilibre des deux masses, et détermine le mouvement, comme dans la machine d'Atwood.

2° Une lame élastique en fer doux, L, qui est pincée à son extrémité inférieure, et qui peut vibrer parallèlement à l'axe du cylindre. A l'extrémité supérieure de cette lame se trouve fixée une petite pointe très-flexible, qui en suit tous les mouvements, et en imprime la trace sur le cylindre précédemment décrit.



FIG. 165. — Appareil de M. Bourbouze pour les lois de la chute des corps.

3° Un électro-aimant E′, qui agit par attraction sur la lame vibrante, et la maintient écartée de sa position d'équilibre tant qu'on fait passer le courant dans son intérieur.

4° Un second électro-aimant placé à la partie inférieure de l'appareil, et sur lequel s'appuie la masse M, fixée à l'extrémité du fil L'autre masse M′ est chargée, comme nous l'avons dit, du petit

poids additionnel N. Les deux électro-aimants sont, d'ailleurs, animés par la même pile.

Tant que le courant passe dans les deux électro-aimants, leurs actions attractives conspirent pour maintenir l'appareil au repos. Mais vient-on à interrompre brusquement le courant, et il suffit pour cela, d'une légère impulsion du doigt, deux sortes de mouvement se produisent tout à coup et *simultanément* : d'une part, le mouvement vibratoire de la lame, qui revient à sa position d'équilibre ; d'une autre part, le mouvement de rotation du cylindre, qui est entraîné par l'action du poids additionnel. Or, le premier de ces deux mouvements donne le moyen de mesurer le temps par l'isochronisme des oscillations ; le second permet de mesurer l'espace parcouru par la distance qui sépare l'origine et la fin de chaque vibration.

Énoncé des lois de la chute des corps. — Avant de donner le procédé opératoire qui permet de vérifier les lois de la chute des corps, rappelons sommairement l'énoncé de ces lois :

I. La pesanteur imprime aux corps qui tombent un mouvement uniformément accéléré, c'est-à-dire qu'elle leur fait parcourir des espaces qui croissent comme le carré des temps employés à les parcourir. On exprime cette loi par la formule $e = \frac{g}{2} t^2$.

t représente le temps, e l'espace parcouru, g l'intensité de la pesanteur dans le lieu où se fait l'expérience. Cette intensité, qui n'est autre chose que la vitesse acquise après l'unité de temps ou la seconde, est nécessairement double de l'espace parcouru pendant cette unité de temps, ou cette première seconde. C'est pour cela qu'on représente cet espace parcouru par $\frac{g}{2}$ et non par g. On voit du reste que, dans ce mouvement uniformément accéléré, la vitesse croît proportionnellement au temps.

II. L'inertie imprime aux corps qui continuent à se mouvoir en vertu de la vitesse acquise un mouvement régulier et uniforme, c'est-à-dire qu'elle leur fait parcourir des espaces égaux pendant des temps égaux. Cette seconde loi a pour expression $e = vt$.

v représentant la vitesse ou le chemin parcouru pendant l'unité de temps, e représente l'espace parcouru au bout de t secondes. Et comme il découle de la définition même du mouvement uni-

forme que v est constant, c'est-à-dire que le mobile ne se meut ni plus ni moins vite au bout de dix secondes qu'au bout d'une seconde, il en résulte nécessairement que l'espace parcouru est proportionnel au temps.

PROCÉDÉ OPÉRATOIRE. — I. *Mouvement uniformément accéléré.* — 1° Recouvrir d'une bande de papier blanc toute la surface du cylindre A, et réunir les deux extrémités libres de cette bande de papier au moyen d'un peu de colle d'amidon. Enduire ensuite le papier de noir de fumée, en l'exposant à une certaine distance au-dessus de la flamme d'une lampe à essence de térébenthine.

2° Régler la pointe de la lame vibrante L, de manière qu'elle touche très-légèrement le papier, et qu'elle y laisse la trace du mouvement vibratoire qu'elle a accompli. Cette trace s'imprime en blanc par l'enlèvement du noir de fumée dont la feuille de papier est recouverte.

3° Faire passer dans les deux électro-aimants le courant d'un même élément de Bunsen. Par l'attraction du premier, la lame vibrante se trouvera maintenue écartée de sa position d'équilibre. Par l'effet du second, le système des deux masses mobiles restera en repos, malgré l'addition du poids supplémentaire N, placé au-dessus de l'une de ces deux masses.

4° A un moment donné, interrompre le courant. A l'instant même les deux attractions cessent : la lame L, abandonnée à elle-même, revient à sa position d'équilibre, et oscille autour de cette position ; le cylindre A, sollicité par le poids additionnel dont l'effet n'est plus contrebalancé, se met en mouvement, et tourne avec rapidité autour de son axe.

Le sillon tracé sur le cylindre indique donc, tout à la fois, et le nombre de vibrations accomplies, ce qui mesure le temps, et l'amplitude de ces vibrations, ce qui mesure l'espace parcouru par le cylindre. Et comme toutes ces vibrations sont isochrones, quelle que soit leur amplitude, il suffit, pour vérifier la loi, de prendre une ou plusieurs d'entre elles comme unité de temps, et de mesurer avec un compas l'espace variable qui lui correspond. On reconnaît ainsi que, s'il est 1 pour la première unité de temps, il est 3 pour la seconde, 5 pour la troisième ; d'où résulte, comme conséquence nécessaire, que l'espace total parcouru par le mobile

croît comme 1, 4, 9, 16, 25 après des temps exprimés par 1, 2, 3, 4 et 5.

La figure 166 est parfaitement propre à mettre cette vérité hors de doute.

La trace imprimée sur le cylindre par la lame vibrante, lorsque la pesanteur agit sans interruption sur le poids additionnel, est re-

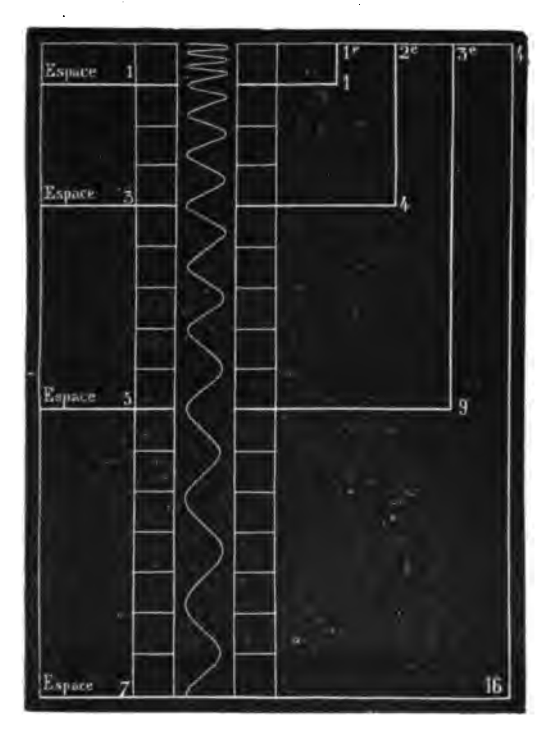


Fig. 166 — Tracé pour le mouvement uniformément accéléré.

présentée par le sillon sinueux placé entre les deux échelles verticales : chacune des sinuosités correspond à une vibration de la lame.

En prenant pour unité de temps la durée de six vibrations, on voit par les lignes équidistantes marquées à gauche du sillon que les six premières vibrations formant la première unité de temps correspondent à un espace parcouru égal à 1 ; que les six vibrations suivantes, qui représentent la deuxième unité de temps, corres-

pondent à un espace parcouru égal à 3 ; que la troisième unité de temps, formée par les six vibrations qui viennent ensuite, correspond à un espace parcouru égal à 5, etc...

On voit, en outre, en portant son attention sur l'échelle à degrés équidistants qui est à droite du sillon, qu'en additionnant les espaces parcourus pendant chaque unité de temps successive l'espace total parcouru depuis l'origine du mouvement est :

après la	1re	unité de temps	1 + »	=	1
—	2e	—	1 + 3 + »	=	4
—	3e	—	1 + 3 + 5 + »	=	9
—	4e	—	1 + 3 + 5 + 7 + »	=	16

ce qui confirme la loi énoncée plus haut, à savoir : *que les espaces parcourus sont proportionnels aux carrés des temps.*

II. *Mouvement uniforme.* — Les choses étant disposées comme précédemment, placer un curseur annulaire D (fig. 165) sur le trajet du mobile N, de manière que ce mobile soit enlevé au moment du passage (1). A partir de ce moment, le système des deux masses continue à se mouvoir, mais en vertu de sa seule inertie, c'est-à-dire en vertu de la vitesse acquise seulement. On voit alors le mouvement uniforme succéder au mouvement accéléré : les oscillations correspondent toutes au même degré d'écartement, et le chemin que fait le cylindre pendant la deuxième vibration n'est ni plus grand, ni plus petit que celui qu'il fait pendant la première. Cette égalité parfaite entre les espaces parcourus par le cylindre se trouve nettement accusée par la forme du dessin tracé sur le papier (fig. 167).



Fig. 167. — Mouvement uniforme, succédant au mouvement uniformément accéléré.

Les 12 premières vibrations correspondent au cas où le poids additionnel se meut sous l'action de la pesanteur et fait tourner le

(1) Il est nécessaire, pour cela, que l'appareil soit bien centré, car c'est à cette condition seulement que la masse M' passe exactement au centre du curseur D. On arrive facilement à ce résultat à l'aide des vis calantes V, V', V'', fixées à la base de la colonne en fer qui sert de support à l'appareil.

cylindre A d'un mouvement uniformément accéléré. Aussi le degré d'écartement de chacune de ces vibrations est-il progressivement croissant, conformément à la loi que nous avons précédemment énoncée.

Mais à la douzième vibration le mobile est arrêté par le curseur annulaire. Dès lors la pesanteur n'agit plus, et le système des deux masses M et M' ne continue à se mouvoir qu'en vertu de sa propre inertie. Le cylindre A tourne donc, à partir de ce moment, d'un mouvement régulier et uniforme; et la figure montre, en effet, que les oscillations qui correspondent à ce second cas sont toutes semblables et semblablement espacées.

Ainsi, à partir de la douzième vibration, c'est-à-dire à partir du moment où l'inertie succède à la pesanteur, les *espaces parcourus sont proportionnels aux temps.*

Le même tracé permet de constater un autre fait relatif aux lois de la pesanteur, à savoir que la vitesse acquise après la première unité de temps est double de l'espace parcouru pendant la première unité. On voit, en effet, que les 12 vibrations équidistantes qui correspondent au mouvement d'inertie, et qui représentent la vitesse acquise après la première unité de temps, occupent une étendue deux fois plus grande que les 12 vibrations inégales qui précèdent, et qui correspondent à la chute libre ou au mouvement imprimé par la pesanteur pendant cette première unité de temps.

Enfin on peut, dans deux expériences successives, montrer, par le tracé comparé des deux sillons sinueux, que la *vitesse acquise après la 2e unité de temps de mouvement accéléré est double de ce qu'elle est après la 1re unité.* Il suffit de jeter les yeux sur les deux figures 168 et 169 pour s'en convaincre.

Dans chacune d'elles on a pris comme unité de temps la durée de 8 vibrations. Or, quand le curseur est placé de manière à arrêter le mobile N après la 8e vibration, comme cela a lieu dans la figure 168, on voit que les 8 vibrations qui suivent, et qui représentent la vitesse acquise après la 1re unité de temps, occupent une étendue deux fois plus grande que celle qui correspond à l'espace parcouru pendant cette première unité. Ceci est absolument conforme à ce qui a été dit précédemment.

Mais quand le curseur annulaire D est placé de manière à arrêter

le mobile N après la 16e vibration seulement, comme cela a lieu dans la figure 169, on voit que les 8 vibrations qui suivent, et qui représentent la vitesse acquise après deux unités de temps, occupent une étendue deux fois plus grande que celle qu'elles occupaient dans la figure 168, et par conséquent quadruple de l'espace parcouru en chute libre pendant la première unité de temps.

C'est ce résultat qu'on exprime d'ordinaire en disant que la *vitesse acquise par un corps qui tombe en chute libre est proportionnelle au temps qui exprime la durée de la chute.*

Cette loi, comme les précédentes, se vérifie en détachant le papier qui porte l'empreinte des



Fig. 168. — Vitesse acquise après une seconde de chute libre.

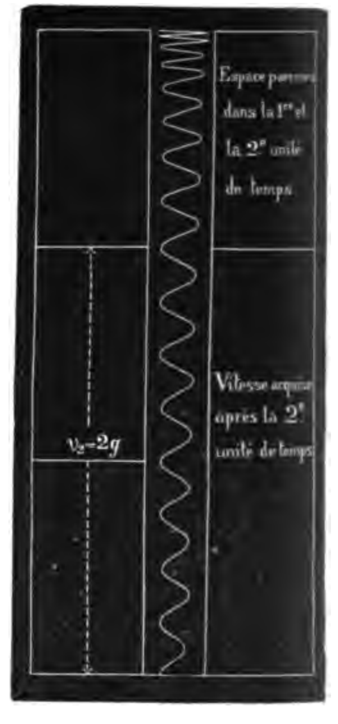


Fig. 169. — Vitesse acquise après deux secondes de chute libre.

mouvements précédemment décrits, le plongeant dans l'éther pour fixer cette empreinte et empêcher le noir de fumée de s'étaler par le frottement, et le collant enfin sur une feuille de papier blanc sur laquelle on trace les mesures précises données par le compas.

Avantages particuliers de l'appareil de M. Bourbouze. — L'appareil de M. Bourbouze diffère de la machine d'Atwood et des autres appareils par quatre points essentiels qui le rendent éminemment précieux au point de vue pratique.

1° Il établit une coïncidence aussi parfaite qu'on puisse le désirer entre l'origine du temps et l'origine de l'espace;

2° Il permet de faire varier à volonté l'unité de temps, en donnant toujours l'espace parcouru qui correspond à l'unité choisie. On peut ainsi, dans une même expérience et sur le tracé d'un même sillon, obtenir deux, trois et même quatre vérifications de la loi qu'il s'agit de contrôler;

3° En donnant à l'opérateur le moyen de réduire l'unité de temps, il lui donne par cela même le moyen de réduire la hauteur de l'appareil, circonstance qui le rend à la fois plus pratique et plus maniable;

4° Enfin, il ne se borne pas à donner la démonstration expérimentale des lois de la chute des corps; il inscrit lui-même ces lois sur le papier destiné à en recevoir l'empreinte; de telle sorte qu'une fois l'expérience terminée, on peut conserver de ces lois une image fidèle et parfaitement exacte.

CHAPITRE QUATRIÈME

LUMIÈRE

PREMIÈRE SECTION

PHOTOMÉTRIE

On désigne sous le nom de *photométrie* la partie de l'optique qui compare les intensités des diverses sources lumineuses, et on appelle *photomètres* les appareils qui permettent d'établir cette comparaison.

L'intensité d'une lumière est la propriété qui fait que cette lumière éclaire plus ou moins vivement les objets en présence desquels elle se trouve.

Deux sources lumineuses sont considérées comme ayant des intensités égales lorsque, placées de la même manière par rapport à une même surface, elles l'éclairent également, et l'on dit qu'une source lumineuse A est deux fois, trois fois, quatre fois... plus intense qu'une autre source B, lorsqu'à elle seule elle produit, sur une surface donnée, le même degré d'éclairement que deux, trois, quatre... sources égales à B (1). On admet alors que la première source envoie, dans le même temps, des quantités de lumière doubles, triples, quadruples... de celles qu'envoie la seconde.

(1) Il faut, bien entendu, que les deux sources de lumière agissent simultanément et dans des conditions identiques.

L'importance de la photométrie se comprend aisément. Ce n'est pas seulement au point de vue astronomique et météorologique que son étude intéresse : elle mérite encore de fixer l'attention par les applications qu'elle peut recevoir à l'industrie et à l'hygiène. La comparaison des différents modes d'éclairage, la recherche de celui qui réalise le plus d'économie pour une même quantité de lumière fournie dans le même temps, l'étude des variations d'intensité que présente la lumière solaire lorsqu'elle pénètre sous les conditions les plus diverses dans les appartements qu'elle doit éclairer et assainir, telles sont, parmi beaucoup d'autres, les questions d'applications pratiques que comporte l'étude actuelle, et il est visible que ces questions ne peuvent être abordées avec quelque chance de succès qu'autant qu'on aura résolu le problème fondamental de la photométrie.

C'est ce sujet que nous allons traiter dans une manipulation spéciale, dont l'objet sera d'établir les rapports d'intensité que présentent entre elles les diverses sources de lumière, naturelles et artificielles.

TRENTIÈME MANIPULATION.

Déterminer les rapports d'intensité qui existent entre les diverses sources de lumière.

Les procédés dont on peut faire usage pour mesurer l'intensité des diverses sources lumineuses doivent varier suivant qu'il s'agit de lumières naturelles, telles que celles du soleil, de la lune, des étoiles, ou de lumières artificielles, telles que celles d'une lampe, d'un bec de gaz, d'une bougie.

§ 1. — Photométrie appliquée a la lumière des astres.

Pour apprécier au point de vue de l'hygiène, par exemple, les quantités de lumière solaire qui pénètrent dans une même pièce aux différentes heures du jour, ou celles que reçoivent comparati-

vement deux ou plusieurs pièces différemment exposées, on peut recourir avec avantage à la pratique des procédés *protochimiques*, et à l'emploi de substances dites impressionnables.

La protochimie donne, en effet, le moyen de comparer les intensités des lumières qui ne brillent pas simultanément, et dont on ne peut faire varier la distance par rapport aux surfaces qu'elles éclairent : il suffit d'avoir égard au temps que chacune d'elles exige pour impressionner au même degré une matière sensible, ou à la quantité d'effet chimique que chacune d'elles produit pendant le même temps.

Diverses tentatives ont été faites dans cette direction, notamment celles de MM. Bunsen et Roscoë, qui mesurent la quantité de chlore et d'hydrogène combinés; celles de M. Draper, et tout récement de M. Marchand, de Fécamp, qui déterminent la quantité d'acide oxalique brûlé par le peroxyde de fer (1).

Nous mentionnerons ici le procédé à l'iodure d'argent de MM. Fizeau et Foucault, et le procédé au nitroprussiate de soude de M. Roussin.

Procédé de MM. Fizeau et Foucault. — MM. Fizeau et Foucault concentrent les rayons lumineux de la source à étudier, à l'aide d'une lentille biconvexe au foyer de laquelle se trouve placée une couche d'iodure d'argent préparée dans l'obscurité.

Soient :

I.... l'intensité directe de la source;
i.... l'intensité qu'elle possède après concentration;
f.... la distance focale principale de la lentille;
r.... le demi-diamètre de la lentille;
$2a$... l'ouverture de la lentille, prise du foyer;

(1) M. Berthelot a fait à ce sujet (*Journal de physique*, II, 402), des remarques critiques qui ne sont pas sans intérêt :

« La réaction du chlore sur l'hydrogène, de même que celle du peroxyde de fer sur » l'acide oxalique, dégage de la chaleur par elle-même, indépendamment de l'action » de la lumière. Ce sont donc les affinités chimiques qui effectuent les travaux accom» plis dans cette circonstance, et non pas la lumière, laquelle joue simplement le rôle » d'agent provocateur.

» Entre le travail de la lumière qui détermine la combinaison et la chaleur totale » dégagée par celle-ci, il n'existe pas plus de relation qu'entre le travail de la main » qui ouvre le robinet d'un réservoir et le poids de l'eau qui s'échappe ensuite de ce » réservoir.

» Pour avoir une certaine exactitude dans la mesure du travail chimique accompli

On a, pour la valeur de l'intensité focale :

$$i = I \frac{r^2}{f^2} \ldots \text{ ou } i = I \operatorname{tang}^2 a.$$

Si une autre source impressionne, de la même manière et dans le même temps, la même surface sensible, on a de même $i = I' \operatorname{tang}^2 a'$. On pourra donc, les deux sources ayant la même intensité focale, établir l'égalité :

$$I \operatorname{tang}^2 a = I' \operatorname{tang}^2 a'$$

et déduire de cette égalité la relation cherchée :

$$\frac{I}{I'} = \frac{\operatorname{tang}^2 a'}{\operatorname{tang}^2 a}.$$

Mais il serait très-difficile de faire varier a dans chaque expérience, de manière à obtenir le même effet chimique au bout du même temps. MM. Fizeau et Foucault ont reconnu que, pour des temps et des intensités dont le rapport ne dépasse pas celui de 10 : 1, les intensités focales sont en raison inverse des temps qu'elles emploient à produire le même degré d'action chimique. On n'est donc pas astreint à donner la même durée aux deux expériences : on note les temps t et t' pour lesquels la couche sensible est également impressionnée par les deux sources, et on déduit alors la relation $\frac{I}{I'}$ de la formule précédente, en ayant soin de faire intervenir le rapport inverse des temps, qui correspond à l'égalité d'action.

Procédé de M. Roussin. — Le procédé de M. Roussin (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, XLIV, 480) repose sur l'emploi d'une solution concentrée de *nitroprussiate de soude* (1), et

» par la lumière solaire, il faut s'adresser aux réactions qui s'accomplissent avec » absorption de chaleur. La lumière peut alors être considérée, non-seulement comme » l'agent provocateur, mais aussi comme la cause efficiente des réactions. Encore faudrait-il, même dans ce cas, distinguer les effets spéciaux de chaque espèce de radiation lumineuse, ces effets n'étant pas applicables à la mesure totale des effets dus à » l'ensemble des réactions. »

(1) Le nitroprussiate de soude, découvert par Playfair, est un sel qui cristallise en prismes rhomboïdaux droits, rouges de rubis, ressemblant beaucoup aux cristaux de cyanure ferricopotassique (prussiate rouge de potasse). Sa composition peut se représenter par la formule $Fe^2Cy^3, Na^2Cy^2, AzO^2 + 4HO$, c'est-à-dire qu'on peut admettre qu'il renferme du cyanure ferrique, du cyanure de sodium, du bioxyde d'azote et de

sur l'action décomposante que cette solution éprouve lorsqu'elle est exposée à l'action de la lumière. Rouge et limpide au moment où elle vient d'être préparée, elle change à la fois d'apparence et de couleur par la formation du bleu de Prusse qui s'y développe et qui se dépose en raison de son insolubilité.

M. Roussin a remarqué que cette altération, qui est déjà très-prompte avec le nitroprussiate pur, s'accélère encore et devient beaucoup plus rapide quand ce sel se trouve mêlé de sulfate ou de perchlorure ferrique. Voici, d'ailleurs, le mode opératoire qu'il propose :

1° Préparer, dans un lieu obscur, une solution composée ainsi qu'il suit :

Nitroprussiate de soude........	100	grammes
Perchlorure de fer sec........	100	—
Eau distillée.................	500	—

Faire dissoudre complétement; filtrer et conserver la solution dans un flacon en verre noir.

Cette solution est tellement impressionnable, qu'une exposition de quelques minutes à la lumière solaire lui communique une teinte bleue intense et donne naissance à un abondant précipité de bleu de Prusse. On peut d'ailleurs, suivant les cas, faire usage de liqueurs plus concentrées et plus étendues ;

2° Faire choix d'un flacon éprouvette F, à large ouverture, que l'on puisse fermer exactement par un bon bouchon de verre B (fig. 170). Le remplir de la solution précédente, et y plonger un densimètre très-sensible A, en ayant soin d'opérer dans une chambre obscure. Noter la densité obtenue et la température t à laquelle elle se rapporte ;

3° Placer le flacon en regard de la lumière dont on veut con-

l'eau. Mais rien ne prouve qu'il soit réellement constitué par l'union de ces éléments.

Quoi qu'il en soit, le nitroprussiate de soude se dissout dans 2 fois 1/2 son poids d'eau à + 15°, et donne une solution de couleur rouge qui se maintient sans altération dans l'obscurité. Mais pour peu qu'elle reçoive l'impression de la lumière solaire, soit directe, soit diffuse, elle se trouble et laisse déposer du bleu de Prusse. Il faut admettre qu'en pareil cas le cyanure ferrique éprouve une réduction partielle et progressive, et que le bleu de Prusse qui se sépare provient de la combinaison du cyanure ferreux qui se forme avec le cyanure ferrique qui n'a pas encore subi de décomposition.

naître l'intensité, et l'y maintenir dans une position uniforme, pendant un temps déterminé, mesuré par un chronomètre;

4° Retourner dans un lieu obscur; plonger l'éprouvette dans un bain d'eau froide jusqu'à ce qu'elle ait repris la température t, et déterminer la nouvelle densité de la liqueur par l'immersion du densimètre A.

Il est évident que cette densité doit se trouver d'autant plus affaiblie qu'il s'est déposé plus de bleu de Prusse, et il est évident, d'un autre côté, que la quantité de bleu de Prusse qui s'est déposée est en rapport avec l'intensité de la lumière qui en a provoqué la séparation. Il est donc possible de juger de l'intensité relative de deux lumières d'après l'affaiblissement que chacune d'elles apporte dans la densité primitive d'une même solution (1).

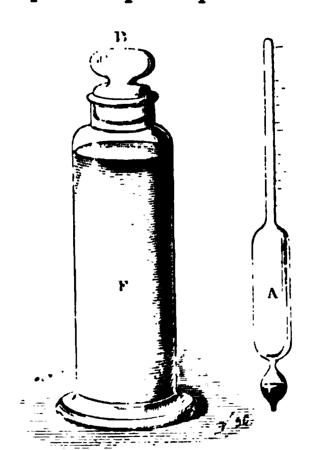


Fig. 170. — Éprouvette et densimètre pour l'essai photochimique des lumières naturelles.

M. Roussin estime, d'après les nombreux essais qu'il a pratiqués par cette méthode, que les indications qu'elle fournit sont comparables et d'une grande sensibilité. Il ajoute, comme considération économique, que le nitroprussiate de soude peut être obtenu aujourd'hui à un prix très-modéré, car il est d'une préparation plus simple et plus rapide que le prussiate rouge de potasse.

On peut faire cependant, contre le procédé de M. Roussin, les deux objections suivantes :

1° La quantité de bleu de Prusse qui se dépose ne saurait être dans un rapport direct avec l'intensité de la lumière qui a agi sur la solution. En effet, les premières portions de bleu de Prusse qui se séparent du liquide, et qui restent pendant quelque temps disséminées dans sa masse, le préservent dans une certaine mesure

(1) Au lieu de mesurer l'affaiblissement que la liqueur éprouve dans sa densité, on pourrait recueillir, laver et sécher le bleu de Prusse qui s'en est séparé. L'intensité de la lumière se mesurerait alors par le poids de ce bleu de Prusse, rapporté à une même quantité de liqueur, et pour une même quantité de surface exposée aux rayons solaires.

contre l'action ultérieure des rayons solaires; de sorte que la lumière ne produit pas, à beaucoup près, pendant la deuxième unité de temps, l'effet qu'elle a produit pendant la première, et que son action va ainsi s'affaiblissant de plus en plus, quoique son intensité reste la même.

2° Une lumière moins vive et moins éclatante qu'une autre peut cependant produire une action chimique plus intense, si elle contient en plus grande proportion les rayons les plus réfrangibles, qui sont comme on sait les rayons les plus efficaces au point de vue de l'action chimique. Cette altération de la lumière blanche est souvent déterminée par les nuages qu'elle traverse, et qui produisent sur elle, soit un effet général de décomposition, soit un effet d'absorption partielle qui ne laisse passer que certains rayons et qui modifie ainsi d'une manière plus ou moins profonde la nature de la lumière transmise.

Par cette double raison on ne doit regarder que comme approximatifs les résultats fournis par la méthode photochimique proposée par M. Roussin.

§ 2. — Photométrie appliquée aux lumières artificielles.

Lorsqu'il s'agit de mesurer l'intensité relative des lumières artificielles, ce qui constitue le problème photométrique le plus ordinaire, on peut résoudre la question sans sortir du domaine de la physique en s'appuyant sur le principe suivant dont l'expérience a démontré la parfaite exactitude :

Principe : L'intensité de la lumière est en raison inverse du carré de la distance; ce qui veut dire que, si une même surface s'éloigne d'une source lumineuse à des distances successives représentées par 1, 2, 3, 4..., etc., les quantités de lumière qu'elle en recevra successivement seront représentées par $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{16}$.., etc.

Si donc on suppose que la surface en question soit placée d'abord à 1 mètre de distance d'une bougie, et qu'elle s'en trouve ensuite écartée à la distance de 2 mètres, il est évident qu'elle recevra dans le second cas quatre fois moins de lumière que dans le premier; d'où la conséquence que, pour rétablir l'éclairement primi-

tif, il faudra remplacer, à cette distance de 2 mètres, la bougie unique par un système de quatre bougies ayant chacune la même intensité que la première.

Toutes les méthodes que l'on peut employer pour obtenir la mesure comparée des intensités lumineuses sont fondées sur une proposition qui découle du principe précédent, et qu'on peut énoncer de la manière suivante : Si deux sources de lumière, placées à deux distances D et D′ d'une même surface, produisent sur cette surface le même degré d'éclairement, les intensités respectives I et I′ de ces deux sources sont proportionnelles aux carrés des distances D et D′. En effet :

I représentant la quantité de lumière que la surface reçoit de la première source à l'unité de distance, $\frac{I}{D^2}$ représente celle qu'elle en reçoit à la distance D. De même I′ représentant la quantité de lumière que la surface reçoit de la seconde source à l'unité de distance, $\frac{I'}{D'^2}$ représente celle qu'elle en reçoit à la distance D′. Et puisque, par hypothèse, ces deux quantités sont égales, on a $\frac{I}{D^2} = \frac{I'}{D'^2}$, d'où l'on tire le rapport $\frac{I}{I'} = \frac{D^2}{D'^2}$.

Ainsi le rapport qui existe entre les intensités lumineuses de deux sources est exactement le même que celui qu'on peut observer entre les carrés des distances auxquelles ces deux sources se trouvent d'une même surface sur laquelle elles produisent le même degré d'éclairement.

Application du principe de la photométrie. — Le principe qui vient d'être énoncé représente le point de départ théorique qui a guidé dans la construction des photomètres ordinaires. Ces photomètres sont nombreux. Mais quel que soit l'appareil employé, il importe que l'œil puisse juger du moment précis où la surface reçoit des deux sources la même quantité de lumière. C'est en définitive à cette égalité de lumière reçue qu'il convient de ramener le terme de l'observation.

Supposons en effet que la surface dont il s'agit soit éclairée dans une de ses moitiés par la première source, et dans l'autre moitié par la seconde ; l'œil pourra bien reconnaître si les quantités de lumière reçues par les deux surfaces sont égales ou différentes ; mais, dans le cas d'une différence, il sera tout à fait inca-

pable d'en apprécier la valeur exacte, ou, ce qui est la même chose, d'établir d'une manière précise le rapport d'intensité auquel elle correspond. Au contraire, si l'on éloigne graduellement celle des deux lumières qui est la plus vive, on voit la moitié de surface qui lui correspond diminuer progressivement d'éclat, et il arrive un moment, facilement saisissable pour l'œil, où l'égalité des teintes est obtenue, c'est-à-dire où les deux parties de l'écran reçoivent exactement la même quantité de lumière. A ce terme, il n'y a plus qu'à mesurer comparativement les deux distances D et D' qui séparent les deux sources de la surface en question, et le rapport de leurs intensités I et I' se déduit conformément au principe précédent, de l'expression ordinaire $I : I' :: D^2 : D'^2$, laquelle donne $\frac{I}{I'} = \frac{D^2}{D'^2}$.

Égalité de deux ombres. — La méthode photométrique que nous venons de décrire exige que l'œil puisse saisir avec certitude le moment précis où les deux moitiés d'un même écran reçoivent la même quantité de lumière de deux sources distinctes. Or il y a deux moyens d'apprécier cette égalité, soit que l'œil estime directement le degré d'illumination des deux surfaces, soit qu'il estime l'intensité de deux ombres produites par un même écran sur ces deux surfaces. Il est facile de voir que l'emploi de l'un ou de l'autre de ces deux moyens conduit exactement au même but; car l'égalité des deux ombres entraîne nécessairement l'égalité des deux lumières.

Photomètre de Rumford. — Un grand nombre de photomètres sont basés sur l'égalité des ombres. Celui qui a obtenu le plus de succès et qui, jusque dans ces derniers temps, a été à peu près le seul utilisé dans les applications industrielles, est le photomètre de Rumford. C'est un appareil très-simple et qui peut donner de bons résultats, grâce aux perfectionnements que Péclet a apportés dans sa construction.

La figure 171 représente le photomètre de Rumford. C est la tige opaque que l'on place devant l'écran EE, et sur le trajet des rayons de lumière envoyés par deux sources distinctes S et S'. Les deux ombres portées sont figurées en O et en O' sur l'écran. Chacune d'elles est éclairée par une seule lumière, et celle-là est la plus foncée qui correspond à la lumière la plus vive. On éloigne la

source la plus intense, en la faisant glisser sur sa rainure graduée, jusqu'à ce que les deux ombres aient pris exactement la même teinte (1). On est alors en droit d'admettre qu'à l'identité d'aspect des deux ombres correspond un éclairement égal de l'écran par chacune des deux lumières (2). Il ne reste plus qu'à mesurer les distances de chaque source à l'ombre qu'elle éclaire, pour avoir le rapport qui exprime l'intensité relative de chacune des deux sources.

La détermination du moment précis où les deux ombres sont égales constitue, en réalité, une opération fort délicate. La difficulté se fait surtout sentir quand les lumières diffèrent un peu par

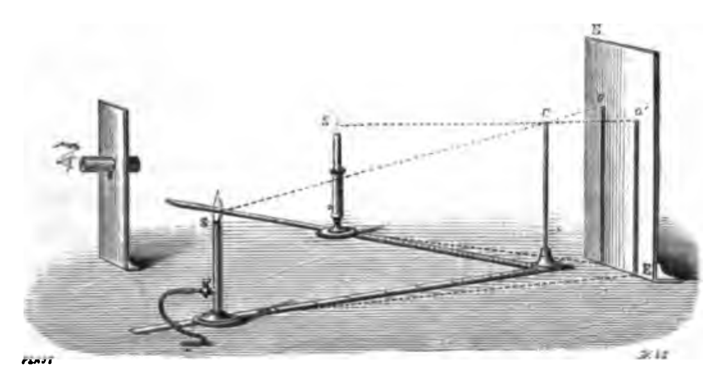


Fig. 171. — Photomètre de Rumford, représenté en perspective.

leur coloration, comme cela arrive toutes les fois qu'on compare deux sources lumineuses alimentées par des combustibles de nature différente.

La figure 172 représente une coupe de l'appareil de Rumford, et met mieux en évidence le principe et la marche de l'opération. C représente la section de la tige opaque; OO' réprésentent les bases des cônes d'ombre formés par les sources SS'. On voit clairement que O ne peut recevoir de lumière que de la source S', de même que O' n'en peut recevoir que de la source S. Si donc les deux

(1) On juge de cette égalité en observant l'écran à l'aide d'une lunette placée à distance, et dont le champ embrasse à la fois les deux ombres.

(2) En effet, l'ombre relative à la source S reçoit de la source S' autant de lumière que l'ombre relative à la source S' en reçoit de la source S. La distance de S à l'écran se mesure donc par la ligne droite qui la joint à l'ombre *o'*; de même que la distance de S' au même écran se mesure par la droite qui la joint à l'ombre *o*.

ombres sont égales, c'est que la source S agissant à la distance SO' envoie autant de lumière que la source S' agissant à la distance S'O. Représentons par D la première distance, et par D' la seconde, nous aurons $\frac{I}{I'} = \frac{D^2}{D'^2}$.

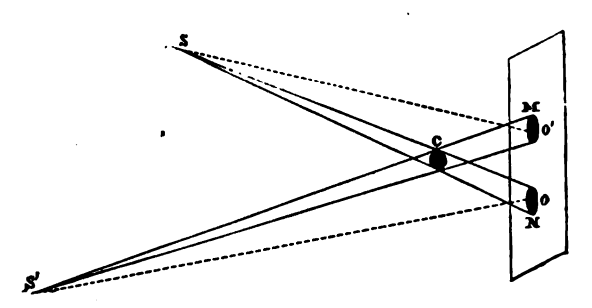


Fig. 172. — Photomètre de Rumford représenté en coupe.

Égalité de deux lumières. Photomètre de Foucault. — Dans le photomètre de Foucault, qui est un perfectionnement de celui de Bouguer, les choses sont disposées de manière à permettre de constater l'égalité d'éclairage de deux surfaces aussi identiques que possible.

L'appareil représenté en perspective (fig. 173) et en coupe (fig. 174) comprend :

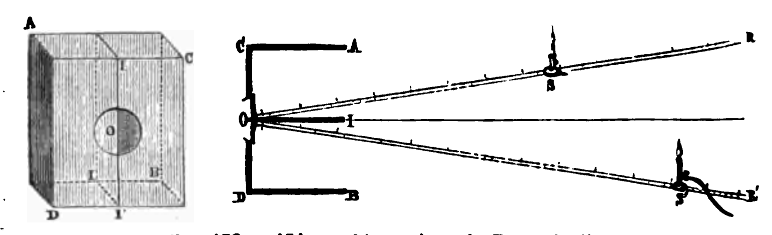


Fig. 173 et 174. — Photomètre de Foucault (*).

1° Une caisse rectangulaire, noircie intérieurement pour éviter toute réflexion accidentelle. La paroi antérieure de cette caisse AB est mobile et peut s'enlever au moment des expériences. La paroi du fond CD est fixe, et présente en son milieu une ouverture circulaire O fermée par un disque en porcelaine assez mince pour

(*) Fig. 173. Photomètre représenté en perspective. — Fig. 174. Photomètre représenté en coupe.

être translucide. Dans certains appareils, la porcelaine est remplacée par du verre sur lequel on a déposé une couche de lait concentré par évaporation. Une cloison médiane OI, noircie également sur ses deux faces, est fixée perpendiculairement au disque de porcelaine, de manière à partager ce disque et la caisse elle-même, en deux parties parfaitement égales.

2° Deux rainures graduées en centimètres linéaires RR′ (fig. 174), sur lesquelles peuvent glisser deux supports mobiles SS′ destinés à soutenir les deux lumières que l'on veut comparer. Ces rainures se prolongent à une grande distance au devant de la caisse. Leur inclinaison par rapport à la surface du disque est la même, et chaque support peut être fixé à l'aide d'une vis en tel point de la rainure que l'on désire.

Mode opératoire. — L'une des sources lumineuses étant placée sur le support S et l'autre sur le support S′, il est évident, d'après la disposition adoptée, que chacune des moitiés du disque ne recevra de lumière que d'une seule source, et qu'ainsi la moindre différence entre l'intensité des deux lumières se trahira par une différence correspondante dans le degré d'illumination des deux surfaces. Voici dès lors comment on opère :

On intercepte la plus forte des deux sources, la source S′ par exemple, et on approche la source S au degré convenable pour que la surface qui lui correspond ait un bon degré d'éclairement. On note la distance D à laquelle elle se trouve de cette surface.

On démasque alors la surface S′, et on l'éloigne en la faisant glisser sur sa rainure jusqu'à ce que l'œil, placé derrière la caisse et dans de bonnes conditions de sensibilité, aperçoive les deux moitiés du disque, illuminées d'un éclat pareil et uniforme, comme si ce disque était éclairé dans toutes ses parties par une seule et même lumière (1). Lorsque ce résultat est obtenu, on

(1) Pour apprécier avec certitude les différences les plus légères dans le degré d'illumination des deux surfaces, il faut faire l'observation dans une chambre obscure, en se plaçant derrière la caisse, à l'abri de toute influence extérieure, et dans une position telle, que la vue se concentre exclusivement sur le disque lumineux.

Quand le disque de porcelaine n'est pas homogène, ce qui n'arrive que trop souvent, on peut corriger le défaut d'homogénéïté, pourvu qu'il ne soit pas trop considérable, en changeant de côté les deux sources lumineuses, et en prenant la moyenne des résultats fournis par les deux expériences.

note la distance D′ à laquelle se trouve la source S′ par rapport au demi-disque qu'elle éclaire.

D'après le principe précédent, les quantités de lumière envoyées respectivement par chacune des sources se trouvent représentées, savoir : pour la source S par $\frac{I}{D^2}$; pour la source S′ par $\frac{I'}{D'^2}$. Et comme ces deux quantités sont égales, puisque les deux moitiés du disque ont le même éclat, on peut poser $\frac{I}{D^2} = \frac{I'}{D'^2}$; d'où l'on déduit comme conséquence nécessaire $\frac{I}{I'} = \frac{D^2}{D'^2}$.

Le photomètre de Foucault a été construit pour la Compagnie parisienne d'éclairage par le gaz. Il est aujourd'hui universellement adopté en France, au moins pour les usages industriels. Sa précision est, de beaucoup, supérieure à celle du photomètre de Rumford.

Photomètre de Bunsen. Principe. — Soit une feuille de papier

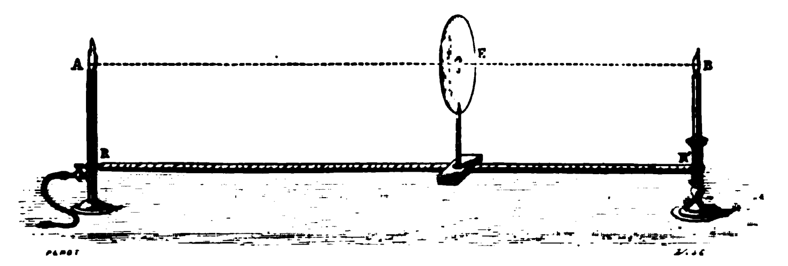


FIG. 175. — Photomètre de Bunsen.

blanc tendue sur un cadre, et présentant en son milieu une tache circulaire faite avec une huile grasse : si l'on vient à placer cette feuille entre l'œil et la lumière, la tache paraît translucide et blanche sur un fond peu éclairé. Si au contraire on place la lumière en deçà de la feuille, entre celle-ci et l'œil, c'est la tache qui paraît obscure sur un fond blanc et brillant. Tout ceci est conforme aux règles ordinaires de la réflexion et de la réfraction : la tache paraît brillante dans le premier cas, parce qu'elle transmet plus de lumière que les parties qui l'entourent; elle paraît obscure dans le second cas, parce que la réflexion se fait plus abondamment sur la partie blanche que sur la partie tachée.

Ceci posé, admettons que la feuille E (fig. 175) soit placée d'abord à égale distance entre deux sources de lumière d'inégale

intensité, un bec de gaz A et une bougie B. Chacune de ses faces va se trouver éclairée à la fois par transmission et par réflexion. Considérons celle qui est tournée vers la source la moins vive, c'est-à-dire vers la bougie B. Cette face envoie à l'œil, par sa partie tachée, de la lumière transmise provenant de la source A, et par sa partie blanche, de la lumière réfléchie provenant de la source B. Or cette dernière étant, par hypothèse, moins abondante que la première, la tache doit paraître relativement brillante ; et c'est en effet ce que montre l'expérience.

Éloignons maintenant le bec de gaz de manière à affaiblir graduellement son intensité lumineuse par rapport à la surface qu'il éclaire : il arrivera un moment où la lumière transmise à travers la tache grasse par la source A sera égale à la lumière diffusée par la source B sur la surface qui l'entoure. Le papier paraîtra alors uniformément éclairé dans toutes ses parties, *et la tache ne sera plus visible.* Lorsque ce résultat sera atteint, il suffira de mesurer les distances D et D' qui séparent les deux sources A et B de l'écran qu'elles illuminent, pour déduire le rapport des intensités lumineuses qui leur appartiennent.

Description de l'appareil. Mode opératoire. — L'appareil imaginé par M. Bunsen pour appliquer le principe précédent est simple : il porte le nom de photomètre de poche. Un ruban gradué RR' (fig. 175) est tendu horizontalement entre deux points fixes. Par l'une de ses extrémités il touche au bec de gaz, par l'autre il touche à la bougie dont l'intensité lumineuse est prise pour unité. L'écran ou la feuille de papier présentant une tache d'huile à son centre peut glisser à la main sur le ruban tendu. On l'éloigne progressivement du bec de gaz, jusqu'à produire la disparition totale de la tache, c'est-à-dire jusqu'à rendre parfaitement égales la lumière réfléchie et la lumière transmise. On mesure alors les distances D et D' qui séparent l'écran de chacune des sources, et on déduit l'intensité relative de ces sources, d'après la formule ordinaire $\frac{I}{I'} = \frac{D^2}{D'^2}$.

Perfectionnements apportés par M. Burel. — Le photomètre de poche, tel qu'il a été imaginé par M. Bunsen, présente plusieurs inconvénients que nous devons signaler : 1° la flexibilité du ruban, en rendant l'appareil moins stable, rend aussi l'opération

moins sûre, et son résultat moins exact ; 2° les deux sources de lumière et la tache de l'écran ne sont pas toujours sur une même ligne horizontale. A mesure que la bougie brûle la flamme s'abaisse, et les rayons qu'elle envoie à l'écran n'ont plus le même degré d'inclinaison que ceux qui sont envoyés par le bec de gaz; 3° au contact de l'air libre, la flamme de la bougie vacille, et son intensité varie sans cesse par l'effet de ces mouvements.

C'est pour remédier à ces inconvénients que M. Burel, ingénieur civil, a perfectionné de la manière suivante (fig. 176) l'appareil de M. Bunsen :

1° Le ruban flexible est remplacé par une barre prismatique de cuivre O, O', graduée sur toute sa longueur et établie solidement pour servir de support aux diverses pièces de l'appareil. La source

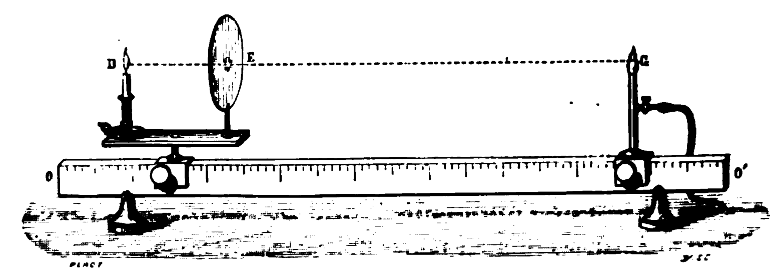


FIG. 176. — Photomètre de Burel.

G dont on veut mesurer l'intensité est placée à l'une des extrémités de la barre, et maintenue par une vis de pression en un point qui est le zéro de l'échelle photométrique. La lumière qu'on lui oppose, et qu'on prend comme unité de comparaison, est une bougie de blanc de baleine B, dont la flamme peut être rendue immobile par une cheminée de verre, et dont la hauteur est maintenue constante au moyen d'un ressort à boudin.

2° L'écran E et la bougie B sont placés sur un même pied mobile le long de la règle de métal. Ils se meuvent solidairement, et demeurent, pour toutes les positions qu'ils occupent sur la règle, à une distance invariable l'un de l'autre.

3° Deux miroirs plans, que la figure ne représente pas, sont inclinés à angle droit et placés de telle sorte que leur angle dièdre soit partagé en deux parties égales par le plan de l'écran. Cette

disposition permet d'apercevoir à la fois les deux faces de cet écran, et de juger ainsi, avec plus de certitude, du moment précis où se produit l'identité d'aspect qui correspond à la disparition de la tache grasse.

4° Les nombres inscrits sur la règle graduée donnent immédiatement et sans calcul le rapport du pouvoir éclairant des deux lumières que l'on compare. On a pu, en effet, calculer les nombres à l'avance, puisque la source G reste toujours au zéro de la graduation, et qu'il n'y a de variable que la distance qui sépare cette source du système mobile.

Ainsi perfectionné, le photomètre de Bunsen peut être employé avec avantage dans beaucoup de cas. Il est d'ailleurs facile de se faire une idée de la sensibilité qu'il présente, en ayant égard aux considérations qui suivent :

Dans le cas où les deux lumières G et B ont la même intensité, la distance qui sépare l'écran du bec de gaz est égale à la distance fixe qui le sépare de la bougie. Représentons cette distance par l et inscrivons le chiffre 1 au point de la règle graduée qui correspond à l'index du support mobile. Ce chiffre 1 exprime que l'intensité I du bec de gaz est égale à l'unité.

Admettons maintenant que la lumière G soit plus vive que la bougie, et que son intensité soit I' : il faudra nécessairement éloigner le chariot mobile de cette lumière, pour que les deux faces de l'écran soient également éclairées. Appelons x la quantité dont il s'est déplacé à partir de la distance l qui correspond à l'intensité $= 1$, on aura nécessairement $I' : 1 :: (x+l)^2 : l^2$, proportion d'où l'on tire :

$$x = l\,(\sqrt{I'} - 1)\ (1).$$

Si donc les intensités varient comme les nombres 1, 4, 9, 16, 25..., etc., les valeurs correspondantes de x deviendront o, l, $2l$, $3l$, $4l$..., etc. Par conséquent, pour des différences d'intensité correspondant aux carrés des nombres 1, 2, 3, 4, 5..., le déplace-

(1) En effet, la proportion $I' : 1 :: (x+l)^2 : l^2$ donne : $\sqrt{I'} : 1 :: x + l : l$.

On a dès lors $\frac{\sqrt{I'} - 1}{1} = \frac{x + l - l}{l} = \frac{x}{l}$; et, par suite

$$\sqrt{I'} - 1 = \frac{x}{l} \ \ldots\ldots \text{ d'où } x = l\,(\sqrt{I'} - 1).$$

ment du système mobile est constant, toujours égal à *l*, et par suite toujours très-notable.

Résultats obtenus sur la photométrie. — Voici maintenant quelques-uns des résultats obtenus à l'aide des appareils précédemment décrits :

1° Lorsque l'on compare deux bougies d'égale intensité, placées toutes deux devant l'écran de l'appareil de Rumford, on remarque que, si l'une est à une distance huit fois plus grande que l'autre, l'ombre qu'elle porte sur l'écran disparaît complétement. Le résultat reste le même, quelle que soit l'intensité absolue des deux sources. On en peut conclure qu'une lumière quelconque, bougie, bec de gaz, lampe, etc..., cesse d'être visible pour l'œil, lorsqu'elle se trouve au milieu d'une atmosphère lumineuse dont l'éclat ou l'intensité est 64 fois plus vive que la sienne propre. C'est par cette raison que les étoiles et les planètes ne sont pas visibles pendant le jour, bien qu'elles nous envoient tout autant de lumière que pendant la nuit. C'est par cette raison également qu'on ne distingue pas les objets extérieurs, lorsqu'on est dans une chambre très-éclairée, et réciproquement, qu'on ne voit pas les objets placés dans une chambre sombre, lorsqu'on les observe du dehors pendant le jour.

2° On a reconnu :

Que deux becs de gaz ordinaires équivalent à trois lampes d'Argand, dépensant 42 grammes d'huile par heure ;

Que les tubes ou cheminées de verre dont la grosseur diminue par une courbure graduée au-dessus de la flamme donnent plus de lumière, toutes choses égales d'ailleurs, que ceux dont le diamètre change brusquement ;

Qu'un bec de gaz donne le maximum de lumière, à dépense égale, lorsque, le gaz sortant par une couronne de trous au milieu de laquelle passe l'air, le canal intérieur de l'air et celui de la cheminée sont plus étroits et les trous plus nombreux ;

Qu'une même bougie peut donner une lumière variant de 100 à 60, suivant l'état de la mèche ;

Que ces variations d'intensité sont surtout sensibles avec les chandelles : si l'on représente par 100 l'intensité lumineuse d'une chandelle fraîchement mouchée, cette intensité diminue rapide-

ment, et tombe, suivant Rumford, au chiffre 16 au bout d'une demi-heure. La cause de cet affaiblissement considérable tient à la colonne opaque que forme la mèche, à mesure que la combustion fait disparaître la matière grasse qui l'entoure. Cette colonne, qui s'allonge de plus en plus dans la flamme, intercepte de plus en plus les rayons lumineux ; et comme, en outre, elle empêche l'accès de l'air, il arrive qu'une partie du charbon se précipite sans être brûlée, et qu'une portion de suif se perd en vapeur sans subir la décomposition qui produit la lumière.

Que l'intensité lumineuse de deux bougies qui se touchent est plus grande que la somme de leurs intensités isolées (1).

3° En ce qui concerne les *équivalents d'éclairage*, Rumford a constaté que, pour obtenir la même intensité de lumière, il faut faire brûler pendant le même temps et dans les mêmes conditions :

100	grammes	cire sous forme de bougie ;
101	—	suif sous forme de chandelle, régulièrement mouchée ;
229	—	suif sous forme de chandelle, irrégulièrement mouchée ;
110	—	huile d'olive dans une lampe d'Argand ;
129	—	huile d'olive dans une lampe ordinaire (sans fumée) ;
125	—	huile de navette dans une lampe ordinaire (sans fumée) ;
120	—	huile de lin dans une lampe ordinaire (sans fumée).

On a observé que 110 litres de gaz extrait de la houille donnent la même quantité de lumière que 42 grammes d'huile brûlée dans une lampe Carcel.

Les expériences de comparaison faites par Péclet ont établi

(1) C'est Franklin qui a observé le premier ce singulier résultat, et il l'a attribué à l'élévation plus grande de la température. Partant de ce fait, Rumford a expérimenté sur des mèches plates imbibées d'huile, et il a reconnu que ces mèches, réunies presque au contact, donnent beaucoup plus de lumière, pour une même dépense d'huile, que lorsqu'elles sont séparées.

Arago et Fresnel ont imaginé, pour les phares, des lampes à plusieurs mèches concentriques, séparées par des intervalles parcourus par de l'air, appelé au moyen d'une cheminée commune. La flamme étant transparente, on obtient ainsi beaucoup de lumière dans un petit espace.

que, de tous les systèmes d'éclairage, celui qui repose sur l'emploi du gaz est le plus économique. Les résultats dépendent, du reste, de la manière dont se fait la combustion, de la facilité plus ou moins grande avec laquelle l'air pénètre dans la flamme, de la forme des mèches et des becs, de la longueur de la flamme. Par exemple, en représentant par 100 l'intensité lumineuse d'une flamme de gaz qui a 5 centimètres de longueur, on trouve qu'il faut représenter par 150 celle de la même flamme, lorsque, l'orifice étant plus étroit et la pression plus forte, elle acquiert une longueur de 10 à 12 centimètres pour une même dépense de gaz. Avec un bec formé de trous rangés circulairement, l'intensité lumineuse est représentée par 1 quand la flamme n'a que 15 millimètres de longueur, et par 7, quand elle atteint 15 centimètres. C'est qu'en effet les propriétés lumineuses des flammes dépendent des matières solides qui s'y trouvent interposées; et, quand la flamme du gaz devient plus longue, le carbone non brûlé y reste plus longtemps incandescent avant de se transformer en acide carbonique. Il importe, toutefois, que la combustion soit assez vive pour que ce carbone en excès soit porté à l'incandescence; autrement il y aurait fumée, et l'éclat de la flamme serait moindre.

4° Si l'on compare la lumière du soleil à celle d'une bougie, prise comme terme de comparaison, on trouve qu'elle équivaut à 5600 bougies environ, placées à la distance de 30 centimètres.

Comparée à la lumière de la pleine lune, la lumière solaire est 800000 fois plus intense, d'après les expériences de Wollaston, et 300000 fois seulement, d'après Bouguer. Cette différence considérable dans les résultats obtenus par deux expérimentateurs également habiles, montre combien les déterminations photométriques sont difficiles, surtout quand il s'agit de lumières si prodigieusement différentes que celles du soleil et de la lune.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer que, dans les mesures photométriques appliquées aux astres, il y a une foule de circonstances dont il est indispensable de tenir compte, et dont l'appréciation ne peut pas toujours être faite d'une manière absolument exacte. Ainsi, la hauteur de l'astre au-dessus de l'horizon, l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée, les impuretés que l'air renferme, surtout dans le voisinage du sol, et qui font varier son pouvoir absorbant à l'égard de la lumière transmise; toutes

ces causes, et d'autres encore, apportent, dans la mesure des intensités lumineuses, des incertitudes qui expliquent suffisamment les divergences des précédents résultats.

5° La lumière de la pile et la lumière de *Drummond* ont été, de la part de MM. Fizeau et Foucault, l'objet d'expériences nombreuses faites en vue de comparer leur intensité avec celle de la lumière solaire. Ces savants physiciens ont employé la méthode photochimique que nous avons précédemment décrite, en ayant soin que la couche d'iodure d'argent présentât, dans toutes les expériences, le même degré d'altération. En ayant égard aux temps d'exposition, aux distances focales des lentilles, et aux rayons d'ouverture de ces mêmes lentilles, ils ont pu déduire les rapports d'intensité, d'après la formule ordinaire $\frac{I}{I'} = \frac{\text{tang}^2 \alpha'}{\text{tang}^2 \alpha}$. Ils ont reconnu, du reste, que, pour toutes les sources qui rayonnent de la lumière blanche, les intensités *optiques* sont sensiblement proportionnelles aux intensités *chimiques*.

Voici les nombres obtenus, en représentant par 100 l'intensité de la lumière solaire :

Lumière solaire		100 »
Lumière électrique	40 couples de Bunsen en une série.	13,6
—	80 — —	15,9
—	80 — en deux séries.	23,8
Lumière de Drummond.	Chaux incandescente dans la flamme du chalumeau à gaz...........	0,7

Ainsi, par son intensité, la lumière électrique l'emporte de beaucoup sur la lumière de Drummond; mais elle est de beaucoup inférieure à la lumière solaire.

MM. Fizeau et Foucault ont confirmé, par leurs expériences, les résultats déjà obtenus par Despretz concernant l'influence du mode d'association des couples sur la longueur et l'intensité lumineuse de l'arc électrique. Ces résultats peuvent se résumer dans la proposition suivante : *Quand la tension de la pile est suffisante pour entretenir un flux continuel d'électricité entre les deux pôles, l'intensité de la lumière électrique augmente avec la surface des couples ; mais elle ne varie que très-peu avec leur nombre.*

Par conséquent, lorsqu'on peut disposer d'un très-grand nombre

deux données sur lesquelles on s'appuie pour déterminer ce qu'on appelle l'*indice de réfraction* des substances transparentes. Nous verrons bientôt l'intérêt considérable que présente cette détermination, non-seulement par le caractère spécifique qu'elle fournit sur la nature ou la pureté des corps soumis à l'essai, mais encore par les déductions précieuses qu'on en peut tirer sur l'analyse quantitative de certains mélanges.

La deuxième section du chapitre IV comprendra ainsi trois manipulations, savoir : 1° la mesure des angles dièdres dans les cristaux naturels ou dans les substances façonnées artificiellement en prismes ; 2° la mesure des indices de réfraction ; 3° l'application de la mesure des indices à l'analyse quantitative.

TRENTE-ET-UNIÈME MANIPULATION

Mesurer les angles dièdres des cristaux à l'aide du goniomètre de Babinet. Déterminer successivement les trois angles d'un prisme à section triangulaire, et s'assurer, comme preuve de l'exactitude des mesures, que la somme des trois angles trouvés est égale à deux angles droits.

Principe. — Lorsqu'un faisceau de lumière vient à tomber sur la surface plane et polie d'un cristal transparent, il se divise en deux parties, dont l'une pénètre dans l'intérieur du cristal en s'y réfractant, tandis que l'autre est réfléchie par la surface dont il s'agit, en suivant les lois ordinaires de la réflexion de la lumière. C'est cette seconde partie de la lumière incidente qui est utilisée dans la mesure des angles des cristaux, et qui permet de l'obtenir avec une très-grande précision.

Supposons que le cristal à essayer soit un prisme triangulaire AIB (fig. 177), et que l'angle dièdre qu'il s'agit de mesurer, soit l'angle I séparant les deux faces AI et BI. Si le cristal, placé au milieu d'un cercle gradué, est disposé de telle sorte que l'une des surfaces, la surface AI par exemple, coïncide avec le plan vertical

qui comprend la ligne 0° — 180° de la graduation, un faisceau de lumière parti du point S, et tombant obliquement sur cette surface, s'y réfléchira de manière à suivre la direction OS', laquelle fait avec la normale N un angle de réflexion S'ON égal à l'angle d'incidence NOS. L'œil, placé au point S', apercevra donc l'image du point S, par réflexion sur la surface AI.

Imaginons dès lors que nous puissions faire tourner le cristal autour du point O, et parallèlement au limbe du cercle gradué, à

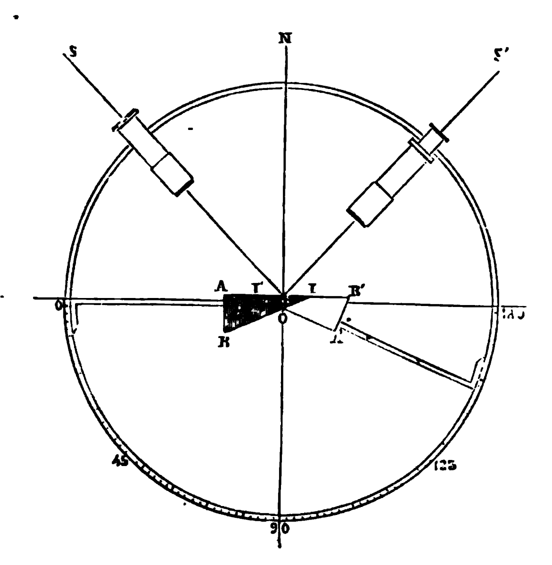


FIG. 177. — Appareil théorique pour démontrer le principe de la goniométrie.

l'aide d'une alidade qui en parcourt successivement les divisions, il nous sera possible d'amener la seconde surface IB dans une position telle qu'elle renvoie le même faisceau dans la même direction. A ce moment, le cristal aura pris la position A'I'B' : la surface IB du cristal, ayant passé en I'B', occupera le plan qu'occupait tout à l'heure la surface AI, et le vernier de l'alidade indiquera le nombre de degrés que le cristal aura dû parcourir pour arriver à cette seconde position.

Admettons, pour un moment, que les deux surfaces qui réfléchissent successivement la lumière soient parallèles, ou plutôt que ce soit une seule et même surface qui tourne autour du point O; il

est évident que, quand elle aura passé de la position AI à la position I'B', l'alidade qui la met en mouvement aura parcouru un demi-cercle ou 180 degrés.

Mais l'expérience montre que, quand la surface IB est amenée dans le plan de la surface AI, l'alidade n'a parcouru que *n* degrés, au lieu de 180 qu'elle aurait dû parcourir. Il faut donc que la différence 180—*n* exprime l'inclinaison que les deux surfaces présentent l'une par rapport à l'autre, c'est-à-dire l'angle dièdre qu'il s'agit précisément de mesurer.

C'est ce qu'on exprime en disant que le nombre de degrés parcourus par l'alidade est le *supplément* de l'angle cherché.

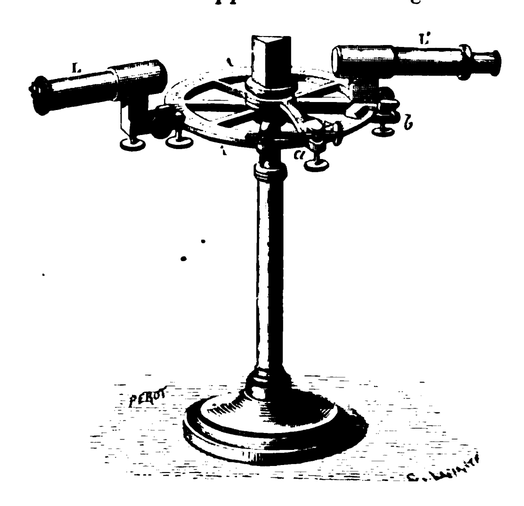


FIG. 178. — Goniomètre de Babinet.

Description de l'appareil. — L'appareil qui sert à appliquer le principe précédemment exposé, est le goniomètre imaginé par Babinet.

Le goniomètre de Babinet (fig. 178) comprend :

1° Un cercle horizontal gradué AA, fixé par son centre sur un support creux qui permet de le placer à la hauteur convenable.

2° Un collimateur ou lunette objective L, destinée à fournir la mire lumineuse nécessaire à l'opération. Cette lunette est fixée parallèlement à un rayon du cercle ; une lampe à gaz est placée au devant d'elle.

3° Une lunette à réticule L′ (1), dirigée comme le collimateur, parallèlement à un rayon du cercle, mais mobile autour de ce cercle, sans cesser jamais d'avoir son axe dirigé vers le centre. Elle porte, d'ailleurs, un bras *b* qui parcourt les divisions du cercle, et qui est muni d'un vernier et d'une pince avec vis de rappel.

4° Une petite plate-forme circulaire placée au centre de l'appareil, et ayant son plan parallèle à celui du cercle. Cette plate-forme peut tourner sur elle-même sans changer de plan, soit par le mouvement qu'elle reçoit directement de la main, soit par celui que lui communique une alidade *a*, disposée comme le bras de la lunette mobile, de manière à parcourir les degrés du cercle, et à donner avec une très-grande exactitude, au moyen d'un vernier et d'une vis de rappel, la mesure des degrés qu'elle a parcourus. C'est sur cette plate-forme que le cristal doit être placé : on l'y maintient avec un peu de cire molle.

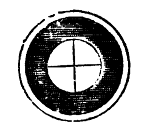


Fig. 179. — Réticule à fils croisés.

Mode opératoire. — 1° Disposer une lampe à gaz à une petite distance (7 à 8 centimètres environ), au devant du collimateur de la lunette L.

2° Placer la lunette oculaire L′ en regard du collimateur, et avancer ou reculer la loupe de cette lunette, de manière à apercevoir nettement la mire lumineuse, et le fil vertical qui la partage en son milieu. L'appareil étant ainsi réglé, fixer la lunette oculaire à une distance moyenne entre le collimateur et le zéro de l'instrument.

3° Faire mouvoir l'alidade de la plate-forme centrale, jusqu'à ce que le 0° de son vernier coïncide avec le 0° de la graduation du cercle.

4° Placer le prisme ou le cristal, quel qu'il soit, sur la plate-forme, en ayant soin que l'arête commune aux deux surfaces sur

(1) On désigne sous le nom de *réticule* (fig. 179), un système de deux fils tendus et très-fins, l'un horizontal, l'autre vertical. Ce système est placé dans l'intérieur de la lunette, à l'endroit qu'on nomme le foyer, et le point de rencontre des deux fils croisés fournit alors un repère fixe situé invariablement au milieu du champ de la lunette.

lesquelles la réflexion doit s'opérer, soit dans une position exactement verticale (1).

Faire tourner la plate-forme avec la main, jusqu'à ce que l'une des surfaces (la surface de gauche de l'angle dièdre) réfléchisse l'image de la mire et la renvoie dans l'axe même de la lunette mobile. S'assurer, en faisant de nouveau tourner la plate-forme avec la main, que l'autre surface pourra réfléchir la même image dans la même direction.

Rendre alors fixe et invariable la position de la lunette L', et vérifier celle du vernier de l'alidade qui doit toujours être en coïncidence avec le 0° du cercle.

5° Faire mouvoir l'alidade, et avec elle la plate-forme et le cristal, jusqu'à ce que, la réflexion se faisant sur l'autre face du même angle, l'image de la mire lumineuse coïncide de même avec le fil vertical de la lunette.

On n'a plus alors qu'à lire le nombre de degrés parcourus par l'alidade, car ce nombre exprime le *supplément* de l'angle cherché.

a.... étant l'angle cherché,
n.... étant le nombre de degrés parcourus par l'alidade, quand les deux côtés de l'angle se trouvent dans le prolongement l'un de l'autre, où, ce qui est la même chose, quand les deux faces de l'angle réfléchissent la même image dans la même direction, il est évident que l'on a :

$$a = 180 - n.$$

6° Répéter la même opération à l'égard des trois angles du prisme, et noter les trois valeurs successivement obtenues. Si l'on a bien opéré, la somme de ces trois angles doit être égale à deux angles droits.

7° Lorsqu'il s'agit d'un cristal incliné sur sa base, comme le *spath d'Islande*, il est assez difficile de rendre verticale l'arête commune aux deux surfaces réfléchissantes. Il faut y arriver ce-

(1) Pour rendre cette condition facile à réaliser, on a recouvert la surface de la plate-forme d'un petit miroir plan sur lequel on place le cristal. L'arête dont il s'agit fournit alors une image par réflexion : on reconnaît que la verticalité existe quand l'arête et son image sont situées sur une même ligne et dans le prolongement l'une de l'autre.

pendant; car c'est une condition indispensable : on la fixe alors dans cette position avec de la cire molle (fig. 180). Du reste, le mode opératoire est exactement le même. Dans le cas du spath d'Islande, on doit trouver, si l'on opère bien, 105°5′ pour l'angle obtus, et 74°55′ pour l'angle aigu.

Précautions particulières. — Deux précautions particulières sont à prendre dans les observations goniométriques :

1° Il faut avoir soin que la lumière de la lampe pénètre exclusivement par la mire de la lunette objective. Quand cette lumière déborde au dehors, et vient frapper directement le prisme ou les autres parties de l'appareil, elle affaiblit considérablement l'image qu'il s'agit d'observer, et nuit par conséquent à la netteté du résultat que l'on veut obtenir. On remédie à cet inconvénient par l'emploi d'un large écran de carton ou de papier, que l'on dispose autour de la lunette objective, et perpendiculairement à sa direction.



FIG. 180. — Spath d'Islande disposé sur la platine du goniomètre.

2° Il faut, ainsi que nous l'avons dit, que l'arête du cristal soit toujours parfaitement verticale. Pour lui donner cette position d'une manière prompte et sûre, on commence par placer le limbe gradué du goniomètre dans un plan parfaitement horizontal; puis, la plate-forme centrale étant constituée, ainsi que nous l'avons dit, par un miroir plan, on fait varier la position du cristal, jusqu'à ce que l'image que fournit l'arête de ce cristal coïncide d'une manière exacte avec la ligne qui en forme le prolongement.

La détermination de l'angle que font entre elles deux surfaces réfléchissantes trouvera surtout son utilité dans la manipulation suivante, où nous verrons que, pour déterminer l'indice de réfraction d'un milieu transparent solide ou liquide, il est nécessaire, dans le procédé adopté, de connaître ce qu'on appelle l'*angle réfringent*, c'est-à-dire l'angle que font entre elles les deux faces d'entrée et de sortie de la lumière.

Données d'une expérience pratiquée sur un petit prisme de verre à section triangulaire. — En faisant mouvoir l'alidade jusqu'à ce que les deux faces qui comprennent chacun des trois

angles dièdres réfléchissent la même image dans la même direction, nous avons obtenu :

Pour l'angle	A......	116° 24′
—	B......	123° 15′
—	C......	120° 20′

Chacun de ces nombres exprimant, par les raisons qui ont été indiquées, le supplément de l'angle auquel il se rapporte, on a, pour la valeur réelle de chacun des trois angles :

Angle	A...	180° — 116° 24′......	= 63° 36′
—	B...	180° — 123° 15′......	= 56° 45′
—	C...	180° — 120° 20′......	= 59° 40′
		Somme des trois angles.	= 180° 1′

Les trois angles A,B,C, qui composent la section triangulaire du prisme, auraient dû, comme dans tout triangle, représenter une somme exacte de deux angles droits ou de 180°. L'expérience a fourni 180° 1′. En faisant porter sur les trois déterminations cette erreur totale de *une minute*, on voit que l'écart ne s'élève pas à plus d'un tiers de minute pour chaque angle en particulier.

Cette limite de précision est celle que l'on atteint le plus habituellement dans les manipulations ordinaires ; et elle est plus que suffisante pour l'objet que les mesures goniométriques ont en vue de déterminer.

TRENTE-DEUXIÈME MANIPULATION

Déterminer l'indice de réfraction de plusieurs substances solides ou liquides, telles que le verre, l'eau, l'alcool, l'éther, en se servant du goniomètre de Babinet, et pratiquant le procédé de la déviation minimum.

Définition des indices de réfraction. — Lorsqu'un rayon de lumière tombe obliquement sur la surface commune de deux mi-

lieux, il se brise au point de rencontre et change de direction. C'est ce qu'on exprime en disant qu'il est *réfracté* (1).

On appelle *indice de réfraction* du second milieu par rapport au premier, la relation constante qui existe entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction (2).

Supposons un rayon de lumière SI (fig. 181) passant de l'air dans l'eau, et rencontrant la surface commune OM au point I. D'après ce que nous venons de dire, ce rayon va se réfracter.

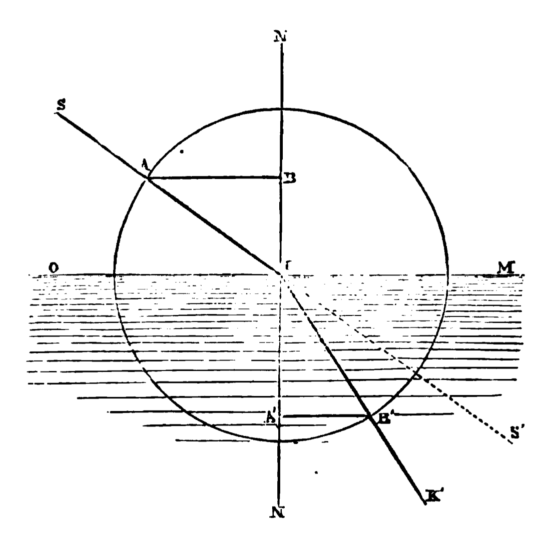


Fig. 181. — Construction théorique pour montrer les sinus d'incidence et de réfraction.

L'expérience montre, en effet, qu'au lieu de suivre la route IS', prolongement de SI, il prend une nouvelle direction IK, plus rapprochée de la normale NN. Si, du point I comme centre, on vient à tracer un cercle qui coupe à la fois la normale, le rayon incident et le rayon réfracté, le sinus de l'angle d'incidence sera représenté par la ligne AB, et le sinus de l'angle de réfraction par la ligne A' B'.

(1) La réfraction ne s'observe pas si le rayon tombe sous l'incidence normale, ou si les deux milieux ont le même pouvoir réfringent. Mais ce dernier cas est très-rare, si même il s'est jamais présenté

(2) Rigoureusement parlant, cette relation n'est constante qu'autant qu'il s'agit d'un rayon élémentaire. S'il s'agit, en effet, d'un faisceau de lumière blanche, les rayons qu composent ce faisceau étant inégalement réfrangibles, chacun d'eux donnera lieu à un indice différent, bien que les milieux soient absolument les mêmes.

Or, l'indice de réfraction de l'eau par rapport à l'air sera exprimé par la relation $\frac{AB}{A'B'} = \frac{\sin I}{\sin R}$: on le représente habituellement en physique par n. Le caractère important qui appartient à cette relation, c'est qu'elle est constante pour les mêmes milieux, quelle que soit l'obliquité du rayon par rapport à leur surface commune. Ainsi, qu'un autre rayon lumineux passe également de l'air dans l'eau, mais en faisant avec la normale un angle beaucoup plus ouvert, la réfraction qu'il subira au point I sera telle, qu'entre les deux sinus d'incidence et de réfraction, le rapport sera exactement le même que celui qui avait été obtenu dans le cas précédent. On aura, par conséquent, $\frac{\sin I'}{\sin R'} = \frac{\sin I}{\sin R}$; et l'expérience montre qu'il en serait de même pour tout autre rayon passant de l'air dans l'eau.

On voit, d'après cela, que l'indice de réfraction d'un milieu transparent est une propriété purement relative, puisqu'elle s'entend toujours par rapport à un autre milieu. Dans l'exemple que nous avons choisi, le rapport $\frac{\sin I}{\sin R}$ exprime l'indice de réfraction de l'eau par rapport à l'air; et il est évident que ce rapport ne serait plus le même, si l'air se trouvait remplacé par un autre gaz, ou si même il était simplement modifié dans sa constitution physique. Pour avoir l'indice *principal* ou *absolu* d'un milieu transparent, il faudrait supprimer complétement l'air et faire passer le rayon de lumière du vide absolu dans le milieu considéré. Mais ce n'est pas ce qu'on fait ordinairement. Dans les procédés qui s'appliquent à la mesure des indices de réfraction, on laisse subsister l'air, qui n'a pas une grande influence, au moins quand il s'agit de substances solides ou liquides, et l'on se borne à le sous-entendre tacitement dans l'énoncé du résultat obtenu. Ainsi, quand on dit que l'indice de réfraction du verre est $\frac{3}{2}$, ou que celui de l'eau est $\frac{4}{3}$, on entend dire que ces nombres se rapportent au cas où la lumière passe de l'air dans le verre, ou de l'air dans l'eau.

Mesure des indices de réfraction. — *Procédé de la déviation minimum.* — Il existe un grand nombre de méthodes pour déterminer l'indice de réfraction des différents milieux solides ou liquides. Mais celle qui repose sur l'emploi du goniomètre de Babinet, et sur le procédé de la déviation minimum, est assurément la plus

commode et la plus exacte. En tout cas, c'est celle qu'on emploie le plus ordinairement, et que nous avons cru devoir mettre en pratique dans les travaux de l'École de pharmacie.

Le procédé de la déviation minimum exige que le milieu transparent soit complétement traversé par le rayon de lumière, et que les deux faces d'entrée et de sortie soient inclinées l'une par rapport à l'autre, comme le sont les deux faces d'un prisme. Pour bien comprendre ce qui se passe en pareil cas, il importe de rappeler brièvement la marche de la lumière dans l'intérieur et à la sortie des prismes (1).

Principe du procédé. — Soit un rayon VI (fig. 182) rencontrant au point I la surface BC d'un prisme de verre ABC. Ce rayon se réfracte en I en se rapprochant de la normale IK, puisqu'il entre

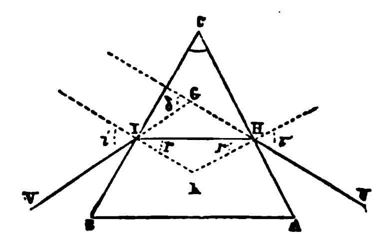


FIG. 182. — Construction théorique pour le principe de la déviation minimum.

dans un milieu plus réfringent, et prend une direction IH déterminée par l'égalité $\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{3}{2}$. Mais en H, où il rencontre la surface AC, il subit une seconde réfraction ; et, comme il passe alors dans l'air, qui est moins réfringent que le verre, il s'écarte de la normale et prend une direction HU donnée par l'égalité $\frac{\sin r'}{\sin i'} = \frac{2}{3}$. La lumière se réfracte donc deux fois dans le même sens, et l'œil, qui reçoit le rayon émergent HU, voit, à l'extrémité de ce rayon, le point lumineux qui, en réalité, est en V. La déviation que le prisme imprime ainsi au rayon de lumière est mesurée par l'angle

(1) On sait que les prismes produisent deux effets sur un faisceau de lumière : 1° un effet de déviation générale, par suite duquel le faisceau émergent est rejeté vers la base du prisme ; 2° un effet de décomposition de lumière, par suite duquel un cylindre de lumière blanche est changé en un cône de lumière colorée. Il importe de séparer ces deux effets, afin de reconnaître et d'apprécier l'influence exercée par chacun d'eux dans la mesure des indices de réfraction.

que fait le rayon émergent HU avec le prolongement du rayon incident VG. On le nomme *angle de déviation.*

L'angle de déviation augmente nécessairement avec l'indice de la matière qui constitue le prisme, et avec l'angle réfringent de ce prisme, c'est-à-dire avec l'écartement que présentent entre elles les deux faces d'entrée et de sortie. Mais l'expérience montre que, pour un prisme de même nature et de même angle réfringent, la déviation augmente ou diminue suivant le degré d'obliquité du rayon incident. Cette dernière circonstance est très-importante à noter : elle nous conduit à expliquer ce qu'il faut entendre par *position de la déviation minimum.*

Position de la déviation minimum. — Si l'on suppose un prisme placé dans une position verticale et mobile autour de son axe, on pourra remarquer, en lui donnant diverses positions par rapport à un même rayon de lumière :

1° Que quand la face du prisme est très-inclinée par rapport au rayon de lumière qui la frappe, la direction du rayon émergent fait un angle très-ouvert avec celle du rayon incident; en d'autres termes, que la déviation est très-grande.

2° Que cette déviation diminue à mesure que la face reçoit le rayon incident sous une incidence moins oblique.

3° Qu'il existe toutefois une limite au delà de laquelle le rayon émergent, loin de continuer à se rapprocher de la direction d'incidence, s'en éloigne au contraire, et revient sur lui-même, comme si l'on eût changé le sens du mouvement.

Or, lorsque cette limite est atteinte, c'est-à-dire lorsque la direction du faisceau émergent fait le plus petit angle possible avec celle du faisceau incident, la position que présente le prisme à l'égard du faisceau de lumière est précisément celle que l'on désigne sous le nom de *position de la déviation minimum.*

Caractères géométriques qui se rattachent à la position de la déviation minimum. — On démontre par le calcul que, lorsque le prisme qui livre passage à la lumière est dans la position de la déviation minimum, les angles d'incidence et d'émergence sont égaux. Les conséquences qui résultent de cette égalité sont très-importantes; car elles sont la base fondamentale du procédé que nous allons suivre. Elles conduisent à reconnaître que, dans le

cas d'un prisme traversé par un rayon de lumière, et placé, à l'égard de ce rayon, dans la position de la déviation minimum, le rapport $\frac{\sin I}{\sin R}$ qui exprime l'indice de réfraction de la matière constituant le prisme, peut être remplacé par le rapport $\frac{\sin\left(\frac{d+g}{2}\right)}{\sin\left(\frac{g}{2}\right)}$, d étant l'angle de déviation minimum, et g étant l'angle réfringent du prisme.

Supposons, en effet, que le prisme ABC, dont la figure 183 représente la section, soit placé à l'égard du rayon LL′ dans la position de la déviation minimum : s'il est vrai que l'angle d'incidence i et l'angle d'émergence e soient égaux, il doit en résulter, comme première conséquence, que l'angle d'incidence i est égal à la demi-somme des angles g et d, et, comme seconde conséquence, que l'angle de réfraction r est égal à la moitié de l'angle g (1).

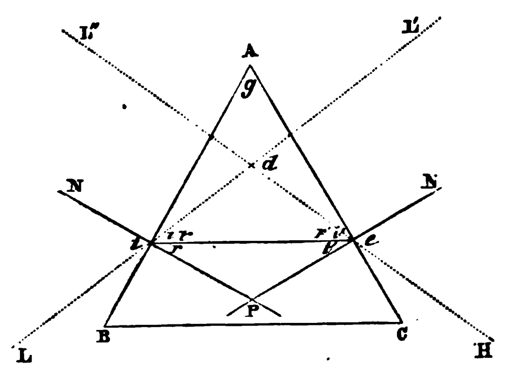


FIG. 183. — Construction pour démontrer les caractères géométriques qui se rattachent à la position de la déviation minimum.

(1) Démontrons d'abord que l'angle de réfraction r est la moitié de l'angle réfringent g.

Dans le quadrilatère AiPe, où les quatre angles sont nécessairement égaux à quatre angles droits, on a $g + P = 180°$. De même dans le triangle ieP, où les trois angles sont nécessairement égaux à deux angles droits, on a $r + i' + P = 180°$; et comme l'angle r est égal à i', on peut écrire $2r + P = 180°$. Les deux premiers termes de ces équations étant séparément égaux à 180°, sont égaux entre eux. On a donc, en faisant disparaître P, qui est commun, $g = 2r$, d'où $r = \frac{g}{2}$.

Expliquons maintenant comment l'angle d'incidence i peut être remplacé par la demi-somme des angles g et d.

La figure montre que l'angle de déviation d est adjacent par rapport au triangle

Dès lors, quand un prisme, formé d'une matière quelconque, est placé, à l'égard d'un rayon de lumière, dans la position de la déviation minimum, il suffit de connaître son angle réfringent g, et l'angle de déviation d qu'interceptent entre eux le rayon incident et le rayon émergent, pour connaître l'indice de réfraction de la matière qui constitue le prisme. Le rapport ordinaire $n = \frac{\sin I}{\sin R}$ peut être remplacé par son équivalent $n = \frac{\sin\left(\frac{d+g}{2}\right)}{\sin\left(\frac{g}{2}\right)}$. Voyons maintenant comment on arrive à déterminer les deux angles g et d.

Description de l'appareil. — L'appareil qui sert pour déterminer l'angle d est le même que celui qui, dans la manipulation précédente, nous a servi à déterminer l'angle g. C'est le goniomètre de Babinet représenté fig. 178 (1). Cet appareil, qui est un perfectionnement de celui que Charles avait imaginé pour la mesure des angles, est disposé de manière que l'observateur ait toujours à sa disposition une mire rejetée à une distance infinie.

La figure 184 représente une coupe horizontale du limbe, des deux lunettes, de la plate-forme et du prisme réfringent. En S est la source de lumière, placée à quelques centimètres au devant du collimateur de la lunette objective. Celle-ci laisse passer, par sa fente verticale, un faisceau de rayons lumineux qu'une lentille convergente rend parallèles, et qui viennent frapper au point D la surface AB du prisme ABC. On fait tourner celui-ci autour de son axe de manière à lui donner la position de la déviation minimum; et le faisceau lumineux, après avoir traversé le cristal suivant la ligne DK, émerge dans la direction KH, en faisant un angle d'émergence précisément égal à l'angle d'incidence.

die; il en résulte l'égalité $d = i - r + r' - i'$. Mais, à cause de la déviation minimum, l'angle $i - r$ et l'angle $r' - i'$ sont égaux. On peut donc écrire $d = 2i - 2r$. Et comme nous venons de démontrer que $2r$ forment l'équivalent de g, on peut formuler l'équation dans ces termes : $d = 2i - g$.

De cette dernière égalité on tire $i = \frac{d+g}{2}$.

(1) Il est à remarquer, toutefois, que, dans le goniomètre destiné aux indices de réfraction, la lunette objective, au lieu d'être fixée invariablement en un point du cercle, comme lorsqu'il s'agit de la mesure des angles, est mobile autour de ce cercle et peut être fixée par l'observateur en tel point qu'il désire. On verra, dans le mode opératoire, l'avantage de cette disposition.

On reçoit dans la lunette oculaire le faisceau ainsi réfracté, et l'on note le nombre de degrés dont cette lunette s'est déplacée sur le limbe du cercle. Elle était primitivement en S', dans le prolongement exact de S; elle est maintenant en H. La déviation minimum est donc exprimée par l'angle HKS', ou par le nombre de degrés que cet angle intercepte.

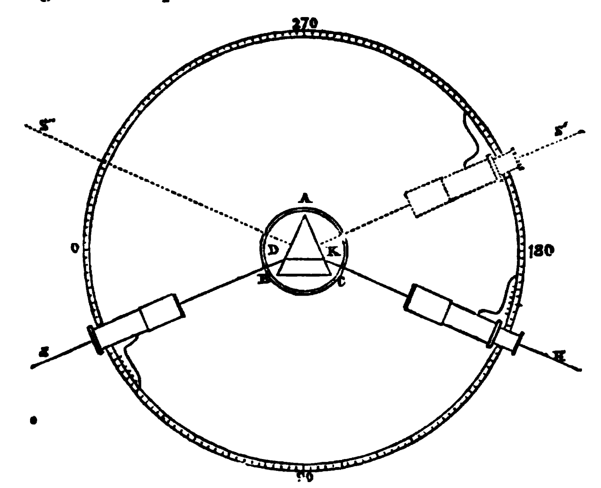


FIG. 184. — Construction théorique pour la mesure de l'angle de déviation minimum.

PROCÉDÉ OPÉRATOIRE. — 1° La matière solide et transparente étant taillée en forme de prisme triangulaire, déterminer, comme il a été dit dans la précédente manipulation, l'angle réfringent de ce prisme (1).

2° Faire mouvoir la lunette oculaire de façon que le 0° de son vernier coïncide avec le 0° de la graduation du cercle; la fixer en ce point.

3° Amener la lunette objective en regard de la lunette oculaire, et la fixer elle-même dans la position qu'elle occupe, lorsque sa mire, vivement éclairée, se trouve partagée en son milieu par le fil vertical de l'oculaire.

(1) Nous répétons ici que, par *angle réfringent* d'un prisme, il faut entendre celui qui se trouve intercepté par les deux faces que l'on se propose de choisir comme faces d'entrée et de sortie de la lumière.

Les deux lunettes sont alors dans le prolongement l'une de l'autre, et leurs axes se confondent. Il est inutile d'ajouter que chaque observateur doit régler l'appareil suivant sa vue propre, afin d'obtenir une vision parfaitement nette et distincte.

4° Placer le prisme verticalement sur la petite plate-forme qui est destinée à le recevoir, et lui donner une position telle que, le rayon lumineux entrant par une des faces de l'angle que l'on a mesuré, puisse sortir par l'autre face du même angle en donnant un *spectre*. Faire marcher progressivement la lunette vers la base du prisme, jusqu'à ce que son axe se trouve dans la direction du faisceau émergent, et que l'œil, appliqué derrière cette lunette, aperçoive nettement les rayons colorés qui le composent.

5° Faire mouvoir la plate-forme et le prisme qu'elle supporte, de manière à diminuer graduellement l'inclinaison de la face d'entrée par rapport au faisceau de lumière qui la pénètre. On voit alors le faisceau émergent se déplacer et se rapprocher de plus en plus du faisceau incident. Bientôt il devient stationnaire, quoique le mouvement du prisme se continue dans le même sens ; puis il revient sur lui-même, et s'écarte de plus en plus de la direction vers laquelle il paraissait tendre.

On saisit le moment où la déviation est à son minimum ; on reçoit alors le faisceau émergent dans la lunette oculaire, et l'on note le degré du cercle auquel correspond le 0° de son vernier, lorsque le fil vertical coïncide avec le rayon vert du spectre (1). Ce degré exprime l'angle de déviation minimum de la matière essayée.

La connaissance de cet angle, combinée avec celle de l'angle réfringent du prisme, suffit à la détermination de l'indice de réfraction de la substance; car, en représentant par d le premier de ces angles, et par g le second, on a :

$$n = \frac{\sin I}{\sin R} = \frac{\sin\left(\frac{d+g}{2}\right)}{\sin\left(\frac{g}{2}\right)}$$

n étant l'indice de réfraction du milieu sur lequel on opère.

(1) Lorsqu'on se sert, comme source de lumière, d'une lampe à alcool salé, le spectre se trouve réduit à une raie jaune brillante qui correspond à la raie D du spectre solaire. On a ainsi un point de repère beaucoup plus certain, surtout quand le pouvoir dis-

Quant aux sinus, leur valeur, par rapport aux angles, est donnée par une table de logarithmes.

Disposition particulière pour les liquides. — Le procédé qui vient d'être décrit, s'applique aussi bien, et mieux encore aux liquides qu'aux solides. Il suffit de les enfermer dans une cavité prismatique de verre disposée de manière à n'exercer par elle-même aucune action sur le rayon de lumière. Pour cela, on prend un prisme de verre dégrossi *abcde* (fig. 185), on le perce d'une ouverture transversale *o*, ayant environ 2 centimètres de diamètre,

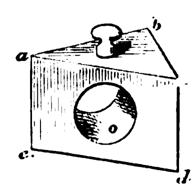


FIG. 185. — Auge prismatique à liquides en dehors de sa monture.



FIG. 186. — Auge prismatique à liquides dans sa monture.

en ayant soin que l'axe de cette ouverture soit parallèle à l'une des faces du prisme ; on fore également la base supérieure de manière à ménager une seconde ouverture tubulaire et verticale, qui puisse servir ultérieurement à l'introduction du liquide. Cette ouverture peut se fermer à l'aide d'un bouchon à l'émeri, lorsqu'il s'agit de liquides volatils ou altérables au contact de l'air.

Quant à la fermeture des ouvertures latérales, elle s'obtient au moyen de lames de verre dont les deux faces sont exactement parallèles (1). Ces deux lames sont appliquées contre les faces inclinées du prisme, et le tout est engagé dans une monture de cuivre munie de fenêtres circulaires correspondant aux ouvertures du prisme. L'ajustement hermétique s'obtient au moyen d'une vis de pression V (fig. 186).

persif de la matière réfringente est considérable, et que le vert du spectre est lui-même très-dilaté. Seulement l'indice de réfraction n'étant pas le même pour le rayon jaune et pour le rayon vert, il importe de bien spécifier à quelle couleur, ou mieux à quelle raie du spectre se rapporte l'indice qu'on a obtenu.

(1) Le parallélisme des faces est indispensable ; autrement l'appareil seul, avant l'introduction du liquide, produirait une déviation plus ou moins marquée du faisceau de lumière. Il faut s'assurer, par une opération à vide, que cette condition du parallélisme des faces est parfaitement remplie.

Cette proposition, ainsi énoncée, est trop absolue. Tout ce qu'on peut établir, comme résultat d'expérience, c'est qu'un même corps réfracte de moins en moins la lumière, à mesure qu'il est plus dilaté par la chaleur. Mais on ne peut étendre l'influence de la densité aux corps de nature différente, et dire, comme chose démontrée, qu'un *rayon de lumière qui passe d'un milieu moins dense dans un milieu plus dense, se rapproche de la normale*. L'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles, ont un indice de réfraction qui surpasse de beaucoup celui de l'eau, bien que leur densité soit moindre que celle qui appartient à ce liquide. Il en est de même du sulfure de carbone comparé au chloroforme, et de beaucoup d'autres exemples analogues que l'on pourrait citer. En sorte que, si la densité a une influence réelle sur l'indice de réfraction des différents corps, elle n'est pas seule à régir cette propriété importante qui paraît dépendre dans une certaine mesure de la nature plus ou moins combustible des éléments dont ils sont formés.

Données d'une expérience pratiquée sur un prisme de crown-glass.

Soient :

g.... angle réfringent du prisme .... 44° 48′
d.... angle de déviation minimum rapporté à la raie D et à + 15° .... 26° 28′
n.... indice de réfraction du crown pour la raie D et pour + 15°....................

On a, d'après ce qui a été dit précédemment :

$$n = \frac{\sin\left(\frac{d+g}{2}\right)}{\sin\left(\frac{g}{2}\right)} = \frac{\sin\ 35°\ 38'}{\sin\ 22°\ 24'} = 1{,}529.$$

Ce nombre est précisément celui qui est inscrit au tableau, comme exprimant l'indice de réfraction du crown, rapporté à la raie D. C'est qu'en effet le procédé comporte une exactitude telle que l'erreur, quand elle existe, atteint rarement le chiffre des millièmes.

Données d'une expérience pratiquée sur l'eau distillée à + 15°.

Soient :

g.... angle réfringent du prisme à liquide...... 52° 36′

d.... angle de déviation minimum rapporté à la raie D.............................. 19° 45′

n.... indice de réfraction rapporté à la raie D...

On a, pour la valeur de l'indice *n* :

$$n = \frac{\sin 36^\circ 10'}{\sin 26^\circ 18'} = 1{,}332.$$

Ce chiffre 1,332 est celui que le tableau indique comme exprimant l'indice de réfraction de l'eau distillée pour la température de $+20°$, et il indique 1,333 pour la température de $+10°$. La température a, comme on voit, très-peu d'influence, ce qui tient à ce que le coefficient de dilatation de l'eau est très-faible. Le pouvoir dispersif de l'eau est lui-même très-peu marqué : aussi y a-t-il très-peu de différence entre l'indice déterminé pour la raie D et l'indice déterminé pour le milieu du vert. Ce dernier, dans l'expérience qui précède, a été trouvé égal à 1,333, chiffre très-voisin de 1,332.

TRENTE-TROISIÈME MANIPULATION

Étant donné un mélange d'alcool et de sulfure de carbone, ou, d'une manière plus générale, un mélange de deux liquides qui se dissolvent en toute proportion, sans se combiner chimiquement, déterminer, par la mesure des indices de réfraction, les proportions dans lesquelles le mélange a été formé.

Pour qu'une pareille manipulation puisse conduire à un résultat exact, il faut qu'on tienne compte du changement de volume auquel a pu donner lieu le mélange des deux liquides.

Dans le cas de l'alcool et du sulfure de carbone, il y a dilatation, c'est-à-dire que le volume V du mélange est plus grand, à égalité de température, que la somme $v + v'$ des volumes des composants. La différence, toutefois, est assez petite pour qu'on puisse la négliger ; car elle n'excède pas un centième du volume total. Nous allons raisonner d'abord comme si le changement de volume était nul.

PRINCIPE. — L'indice de réfraction d'un liquide varie avec l'état

d'écartement de ses molécules : il augmente, si elles se rapprochent ; il diminue, si elles s'éloignent (1).

Tout changement qui survient dans le volume d'un liquide entraîne un changement correspondant, mais de sens inverse, dans la valeur de son indice de réfraction ; et la relation est telle qu'on peut l'exprimer en disant que, pour un même liquide, l'indice de réfraction est en raison inverse du volume qu'il occupe sous le même poids.

D'après cela, si l'on suppose une certaine masse de liquide dont le volume variable devienne successivement v, v', v'', v'''..., les indices de réfraction devenant successivement aussi n, n', n'', n'''..., il faudra que l'on ait $vn = v'n' = v''n'' = v'''n'''$... D'où il résulte que l'action exercée par la masse liquide pour dévier de sa route le rayon de lumière qui la pénètre, pourra être considérée, à tout instant, comme le produit constant de deux quantités dont l'une augmente à proportion que l'autre diminue.

Tel est le principe qui conduit à la solution du problème énoncé dans cette manipulation. Qu'arrive-t-il, en effet, lorsqu'on mêle deux liquides qui se dissolvent en toute proportion, tels que l'alcool et le sulfure de carbone ?

Si les deux liquides ont été pris à volumes égaux, et si le volume du mélange représente exactement la somme des volumes des composants, il faut admettre que les molécules homogènes de chaque liquide sont deux fois plus écartées dans le mélange qu'elles ne l'étaient à l'état isolé. Dès lors l'indice de réfraction propre à chacun des liquides doit se trouver diminué de moitié dans le mélange ; mais l'action de celui-ci sur le rayon de lumière doit représenter la somme des indices ainsi réduits.

Supposons, par exemple, qu'à l'état isolé, l'indice de réfraction de l'alcool soit représenté par n, et celui du sulfure de carbone par n'. Si les deux liquides sont mêlés tous deux sous le

(1) Comme nous l'avons dit dans la précédente manipulation, la chaleur, en écartant les molécules des corps, modifie l'indice de réfraction qui leur appartient ; en sorte qu'on peut dire qu'un même liquide possède, en réalité, autant d'indices différents que l'on peut concevoir pour lui de températures différentes.

La conséquence de ce fait, en lui-même très-important, est que lorsqu'on a déterminé l'indice de réfraction d'une substance quelconque, il faut avoir soin d'indiquer la température pour laquelle il a été obtenu.

volume v, on aura : $nv + n'v = \frac{n}{2}\, 2v + \frac{n'}{2}\, 2v$, ou, ce qui est la même chose : $(n + n')\, v = \frac{n+n'}{2}\, 2\, v$.

Cette formule montre qu'en pareil cas, l'indice de réfraction du mélange doit être représenté rigoureusement par la moyenne $\frac{n+n'}{2}$ des indices de réfraction qui appartiennent séparément à l'alcool et au sulfure de carbone. C'est, en effet, ce que confirme l'expérience.

Supposons maintenant qu'au lieu d'être mêlés à volumes égaux, les deux liquides soient pris sous des volumes différents, v pour l'alcool, v' pour le sulfure de carbone. Si l'on représente par x l'indice de réfraction du mélange, on aura $nv + n'v' = x\,(v + v')$, d'où $x = \frac{nv + n'v'}{v + v'}$.

Qu'arriverait-il maintenant si le simple mélange des deux liquides donnait lieu à une contraction de volume, comme cela arrive souvent (*eau* et *alcool*, *acide sulfurique* et *eau*, *éther* et *chloroforme*), ou même à une dilatation, comme cela se présente dans le cas qui nous occupe (*alcool* et *sulfure de carbone*) ?

Il suffirait, pour calculer l'indice de réfraction x du mélange, de remplacer le volume $v + v'$ qui lui est attribué hypothétiquement par le volume V que l'expérience indique comme étant son volume réel. La formule devient alors :

$$nv + n'v' = x\,V \ldots;\ \text{d'où}\ x = \frac{nv + n'v'}{V}.$$

Ainsi, pourvu que l'on connaisse : 1° le volume et l'indice de chacun des composants ; 2° le volume du mélange auquel ils donnent lieu, rien n'est plus simple que de calculer l'indice de réfraction du mélange. L'expérience, en pareil cas, confirme toujours les déductions du calcul.

Supposons maintenant que l'on ne connaisse ni v ni v', et que, dans un mélange en proportions inconnues d'alcool et de sulfure de carbone, on ait justement à déterminer les quantités relatives de ces deux liquides. Si le changement de volume qui survient au moment du mélange est très-faible, ce qui est en effet le cas (1),

(1) Nous avons déterminé, M. Bussy et moi (*Annales de physique et de chimie*, 4ᵉ série, IV, 5), les changements de volume qui surviennent dans le mélange de divers liquides susceptibles de se dissoudre en toute proportion sans se combiner chimiquement. Dans le cas particulier de l'alcool et du sulfure de carbone, nous avons vu que

on pourra le négliger sans erreur sensible, et considérer le mélange comme représentant la somme des volumes des composants.

Admettons, dès lors, que le volume de l'alcool étant représenté par 1, celui du sulfure de carbone le soit par x; le volume du mélange le sera par $1 + x$. Admettons, d'un autre côté, que n représente l'indice de réfraction de l'alcool, n' celui du sulfure de carbone, et n'' celui du mélange. On aura, d'après le principe précédent, $n + xn' = (1 + x)\,n''$; d'où l'on déduit : $x = \frac{n'' - n}{n' - n''}$

Telle est la formule fondamentale du procédé. Il reste à déterminer par l'expérience la valeur des éléments qui s'y trouvent contenus.

Mode opératoire. — 1° Introduire dans un prisme creux à liquide le mélange d'alcool et de sulfure de carbone qu'il s'agit d'analyser. Ajuster le bouchon à l'émeri pour maintenir le liquide, et pour empêcher son infiltration entre les lames de verre et les parois du prisme qu'elles sont destinées à fermer.

2° Mesurer, à l'aide du goniomètre de Babinet, l'angle réfringent de la cavité prismatique. Le mélange liquide, dans quelques proportions qu'il ait été formé, aura toujours un pouvoir réfringent assez voisin de celui qui appartient au verre, pour que la réflexion sur les lames ne donne lieu qu'à une seule image.

L'angle de la cavité prismatique étant une fois déterminé, sa valeur pourra s'appliquer à tous les liquides qui rempliront successivement cette cavité.

3° Disposer le prisme rempli du mélange liquide, de façon qu'il livre passage au rayon de lumière, et qu'il se trouve, par rapport à ce rayon, dans la position de la déviation minimum. Le sulfure de carbone ayant un pouvoir dispersif considérable, et le vert du spectre ayant lui-même une grande étendue, remplacer la lampe à gaz par une lampe à alcool salé. Le spectre se réduit

le changement se traduit par une dilatation ou une augmentation de volume. Cette dilatation, qui est toujours très-faible, varie suivant la proportion relative des deux liquides. Elle est à son maximum quand le mélange est formé à poids égaux; elle équivaut alors au centième environ du volume théorique total, ce qui veut dire que si l'on représente par 100 le volume des composants, celui du mélange l'est par 101.

C'est donc une erreur de *un centième* au maximum que l'on est exposé à commettre, en négligeant le changement de volume dont il s'agit.

alors à une raie jaune brillante, qui est parfaitement circonscrite, et qui fournit un repère certain pour la mesure de la déviation produite.

Déduire des deux données obtenues l'indice de réfraction n'' du mélange pour la raie D, et pour la température t de l'expérience.

4° Vider la cavité prismatique, et remplacer par de l'alcool pur le mélange qui s'y trouvait primitivement contenu. Mesurer l'angle de déviation minimum qui se produit dans ce nouveau cas; et, l'angle réfringent du prisme restant le même, déduire l'indice de réfraction n qui appartient à l'alcool pour la même raie D du spectre, et pour la même température.

5° Remplacer enfin, dans la cavité prismatique, l'alcool absolu par le sulfure de carbone pur. La déviation du rayon est très-considérable. On donne au prisme la position de la déviation minimum, et l'on mesure l'angle qui lui correspond. De cette valeur, et de celle de l'angle réfringent, qui demeure invariable dans toutes les expériences, on déduit l'indice de réfraction n' qui appartient au sulfure de carbone pur dans les conditions précédentes, c'est-à-dire pour la même raie du spectre et pour la même température.

Ayant ainsi déterminé par l'expérience n, n', n'', on arrive à connaître les volumes respectifs des deux liquides qui entrent dans le mélange. En représentant, en effet, par 1 celui qui se rapporte à l'alcool pur, celui qui se rapporte au sulfure de carbone, et qu'on peut représenter par x, est donné par la formule :

$$x = \frac{n'' - n}{n' - n''}.$$

Les considérations qui conduisent à cette formule ont été précédemment développées. Nous rappellerons seulement qu'elle ne tient aucun compte du changement de volume qui survient dans le mélange des liquides. Dans la plupart des cas, ce changement est tellement faible, qu'on peut le négliger; mais il est des circonstances où l'on ne pourrait le faire sans erreur sensible. On pourra consulter avec avantage le travail dont nous avons précédemment parlé, et dans lequel nous avons indiqué, M. Bussy et moi, le sens et la mesure du changement de volume pour plusieurs des mélanges usuels.

Avantages particuliers de la mesure des indices de réfraction dans les questions d'analyse quantitative. — L'analyse quantitative d'un mélange de deux liquides qui se dissolvent sans se combiner chimiquement peut être faite par d'autres procédés que par la mesure des indices de réfraction.

On pourrait, par exemple, dans le cas actuel, prendre en considération la densité du mélange, comparée à celle des deux liquides isolés, et résoudre le problème au moyen d'une formule analogue à celle que nous avons indiquée. Le poids d'un liquide n'étant autre chose que son volume multiplié par sa densité, et le poids du mélange étant nécessairement égal aux poids des composants, on pourrait poser l'équation $vd + v'd' = (v + v')\ d''$. Et si v et v' étaient inconnus, on pourrait de même, en représentant par 1 le volume de l'alcool, et par x celui du sulfure de carbone, donner à la formule précédente la forme $d + xd' = (1 + x)\ d''$. On en déduirait, comme nous l'avons fait pour les indices :

$$x = \frac{d'' - d}{d' - d''}.$$

Quelle différence y aurait-il, dès lors, entre les deux procédés au double point de vue de la facilité dans l'exécution et de l'exactitude dans les résultats ?

Sous le premier rapport, la facilité dans l'exécution, on peut dire que les deux procédés peuvent être mis au même rang. Lorsqu'on a un prisme à liquide dont l'angle réfringent a été déterminé avec soin, comme cette détermination est faite une fois pour toutes, la mesure de l'indice de réfraction se réduit à faire passer un rayon de lumière à travers le liquide qui le remplit, et à observer la déviation que ce rayon éprouve, lorsque le prisme se trouve placé dans la position de la déviation minimum. Cette simple opération et le calcul dont elle est suivie peuvent être effectués en quelques minutes, c'est-à-dire dans un temps qui n'excède pas celui qu'exige une détermination de densité.

Quant à l'exactitude dans les résultats, elle dépend surtout des propriétés physiques qui appartiennent aux liquides mélangés. En général, quand deux liquides diffèrent beaucoup par la densité, ils diffèrent aussi beaucoup par les indices de réfraction. Mais

cette relation n'est pas absolue, et il arrive souvent qu'un liquide, moins dense qu'un autre, réfracte plus puissamment la lumière. Ce cas s'observe principalement pour les liquides riches en éléments combustibles : le sulfure de carbone réfracte la lumière plus énergiquement que le chloroforme, bien que sa densité soit moindre. Les huiles fixes, les huiles volatiles, l'éther, l'alcool, ont un indice plus élevé que celui de l'eau, bien que leur densité soit inférieure à celle de ce liquide.

Il faut donc, dans la préférence à donner à l'un ou à l'autre procédé, se laisser guider par les différences qui existent entre les propriétés physiques des deux liquides mélangés.

Supposons, en effet, un mélange en proportions inconnues d'essence de citron et d'alcool à 85°. Les deux liquides ayant à très-peu de chose près le même poids spécifique (0,851 à + 15°), le mélange, si tant est qu'il ne donne lieu à aucun changement de volume, aura lui-même 0,851 pour poids spécifique. Dès lors, le procédé qui repose sur l'observation des densités ne pourra donner aucune espèce d'indication sur la proportion relative des deux liquides.

Au contraire, l'indice de réfraction de l'essence de citron étant 1,479 quand celui de l'alcool à 85° n'atteint même pas 1,364, la différence, qui excède 115 millièmes, laisse un champ assez étendu pour qu'on puisse tirer un parti utile de l'observation des indices.

Supposons, d'un autre côté, qu'il s'agisse d'un mélange formé par deux liquides ayant à peu près le même indice, mais différant beaucoup sous le rapport de la densité; il est évident que, dans ce cas, l'observation des indices ne serait d'aucun secours, tandis que celle des densités pourrait fournir des indications utiles.

Telles sont les considérations qui doivent guider l'opérateur dans la préférence à donner à l'une ou à l'autre méthode.

Données d'une expérience pratiquée sur un mélange en proportions inconnues d'alcool et de sulfure de carbone.

Soient :

n...... indice de réfraction de l'alcool, rapporté à la raie D et à la température de + 15°...... 1,364

n'.....	indice du réfraction du sulfure de carbone, rapporté à la même raie et à la même température	1,633
n''.....	indice de réfraction du mélange, observé dans les mêmes conditions	1,491
1......	volume de l'alcool dans le mélange;	
x......	volume du sulfure de carbone;	
$1+x$..	volume du mélange, en négligeant la petite dilatation qu'il éprouve au moment de sa formation.	

On a, d'après ce qui précède :

$$x = \frac{n'' - n}{n' - n''} = \frac{1,491 - 1,364}{1,633 - 1,491} = 0,89.$$

Ainsi, d'après cette analyse quantitative, fondée sur l'observation des indices, on arrive à reconnaître que le mélange expérimenté est formé dans les proportions suivantes, savoir :

Alcool.............	$1^{cc},00$	ou en centièmes...	$52^{cc},91$
Sulfure de carbone..	$0^{cc},89$	—	$47^{cc},09$

TROISIÈME SECTION

OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES

Les observations qui se rapportent à la troisième section du quatrième chapitre sont celles qui se font à l'aide du microscope, et le nom de *microscope* s'applique à tout instrument qui, en grossissant les petits objets, permet d'en apercevoir nettement tous les détails.

Cette faculté singulière que possèdent les appareils dont il s'agit est due tout entière aux lentilles qui entrent dans leur composition. Si l'on suppose un petit objet vivement éclairé, placé à une distance convenable au-devant d'une lentille, la lumière qui de chacun des points de ce petit objet s'échappe sous forme de cônes divergents se modifie dans son passage à travers la lentille de manière à devenir convergente; de telle sorte que les rayons qui la composent, étant tous repliés les uns vers les autres par l'effet de la réfraction, concourent en un point commun qu'on appelle *foyer conjugué*. Et si l'œil regarde en ce point, il aperçoit une image plus ou moins vive et plus ou moins grande du petit objet d'où est partie la lumière.

Avant de donner la description et l'usage du microscope qui doit faire l'objet de la prochaine manipulation, nous allons exposer les principes à l'aide desquels on peut tracer graphiquement la marche de la lumière à travers les lentilles convergentes.

Marche de la lumière dans les lentilles. — I. Tout rayon de lumière qui tombe sur une lentille parallèlement à son axe principal prend après la réfraction une direction telle, qu'il coupe cet axe en un point particulier appelé *foyer* principal (1). Les

(1) Dans les lentilles constituées par le verre ordinaire (crown-glass), le foyer principal est très-voisin du centre de courbure. Pour déterminer sa position, il suffit de faire tomber sur la lentille, et parallèlement à son axe, un faisceau de lumière solaire. Le foyer principal est précisément le point où tous les rayons vont se croiser après la réfraction.

rayons r, r', r'', r''' (fig. 188) qui sont tous parallèles à l'axe principal AA', convergent tous vers le point f situé sur cet axe, et continuent ensuite leur route en ligne droite, au delà de ce point.

II. Tout rayon qui, en se réfractant dans l'intérieur d'une lentille, passe par le centre optique de cette lentille, émerge parallèlement à sa direction primitive; en sorte qu'on peut dire, vu le peu d'épaisseur de la lentille, que ce rayon n'est pas réfracté.

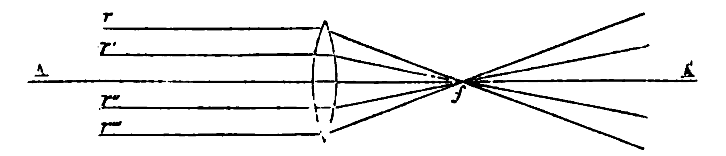


Fig. 188. — Foyer principal des rayons parallèles à l'axe.

Les rayons r, r', r'', r''' (fig. 189), que la réfraction qu'ils éprouvent sur la première face de la lentille fait passer au centre optique o de cette lentille, émergent parallèlement à leur direction primitive, et semblent n'avoir subi aucune espèce de réfraction.

C'est en partant de ces deux principes parfaitement établis par l'expérience que l'on peut se rendre compte de la forme et de la position des images.

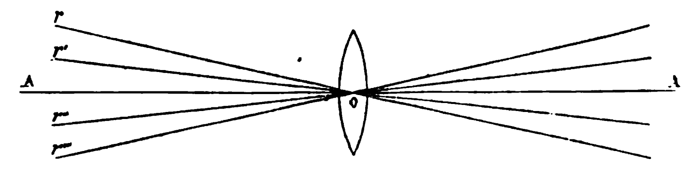


Fig. 189. — Caractère du centre optique.

Forme et position des images. — Quand deux rayons, partis d'un même point lumineux ou éclairé, sont tellement modifiés par la réfraction qu'ils deviennent convergents après leur passage dans la lentille, le nouveau point où ils vont se croiser devient lui-même lumineux ou éclairé, comme celui d'où est parti la lumière. On dit alors qu'il en est l'image *réelle;* et, dans le fait, l'image existe réellement, puisqu'on peut la recevoir sur un écran.

Si au contraire les deux rayons partis du même point ne sont

pas assez modifiés par la réfraction pour devenir convergents, il n'y a pas de point de concours au delà de la lentille, et, par suite, pas d'image réelle. Mais en plaçant l'œil dans la direction du faisceau réfracté, on aperçoit, au sommet du cône divergent qu'il représente, une image vive du point éclairé. Comme cette image n'existe pas en réalité, et qu'elle résulte simplement du prolongement virtuel des rayons réfractés, on lui donne le nom d'*image virtuelle.*

1° *Image virtuelle.* — Soit d'abord un petit objet *ab* (fig. 190) placé en deçà et près du foyer principal *f'* d'une lentille biconvexe LL'. Ce petit objet envoie par chacun de ses points des cônes divergents de lumière vers la lentille. Supposons deux rayons partis du point *a*, et se dirigeant, l'un suivant la ligne *a*I, parallèle à l'axe principal AA', l'autre suivant la ligne *a*O, qui passe par le centre optique O. Le premier émergera suivant la ligne IS'; car il faut qu'il coupe l'axe principal au point *f* : le second continuera

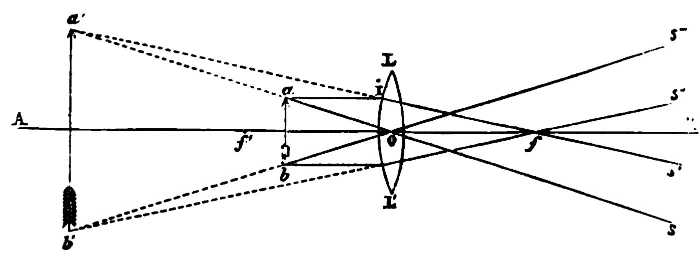


Fig. 190. — Image virtuelle.

sa route en ligne droite suivant OS; car, passant par le centre optique, il ne doit pas éprouver de déviation.

Or les deux rayons réfractés IS' et OS ne convergeant pas après la réfraction, il n'y aura pas d'image réelle du point *a*. Mais si l'œil est placé de manière à les recevoir tous les deux, il apercevra une image *virtuelle* de ce point, non pas à la place qu'il occupe réellement, mais à celle où iraient concourir les deux rayons réfractés, en les supposant prolongés de l'autre côté de la lentille. Le point *a* sera donc vu en *a'*.

En faisant la même construction par rapport à deux rayons partis du point *b*, on verrait qu'ils donnent de même une image virtuelle située en *b'*.

Ainsi, dans la supposition que nous avons faite sur la distance de l'objet par rapport à la lentille, on voit :

1° Que l'image est virtuelle ;

2° Qu'elle est plus grande que l'objet ;

3° Qu'elle est droite comme lui ;

4° Qu'elle est placée à une plus grande distance de la lentille.

Ce premier cas est celui de la loupe ou microscope simple.

2° *Image réelle.* — Supposons maintenant que le petit objet placé près du point f' (fig. 191) soit situé au delà de ce point, c'est-à-dire à une distance de la lentille plus grande que la distance focale principale; la construction précédente, répétée sur chacun des points de cet objet, va nous révéler des phénomènes très-différents.

Menons du point a les deux rayons ai et aO, dont l'un marche parallèlement à l'axe principal, tandis que l'autre passe par le

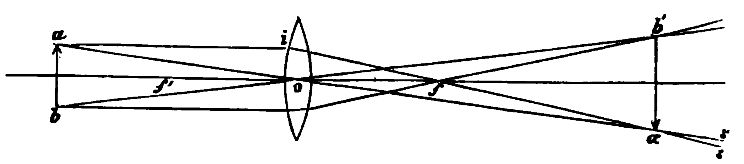


FIG. 191. — Image réelle.

centre optique de la lentille. Ces deux rayons émergent dans des directions qui nous sont maintenant connues, savoir : le premier, suivant la ligne iS, qui coupe l'axe principal en f; le second, suivant la ligne OS', qui forme le prolongement de aO. Or, il est visible que ces deux rayons convergent après la réfraction, et qu'ils se rencontrent en a'.

Tout autre rayon parti du point a irait de même passer en a' après la réfraction ; en sorte qu'en a' se trouve ce qu'on appelle le foyer conjugué du point a. Il doit donc y avoir en a', et il y a en effet, une image réelle du point a.

Les rayons partis du point b vont de même concourir, après la réfraction, au point b' où se trouve, par la même raison, une image réelle de ce point b.

Par conséquent, si le petit objet, au lieu d'être placé en deçà du foyer principal, est placé au delà de ce foyer, et près de lui, la

construction établie d'après les deux principes précédents indique :

1° Que l'image est réelle;

2° Qu'elle est renversée;

3° Qu'elle est plus grande que l'objet et plus éloignée que lui du centre de la lentille.

La grandeur de l'image et sa distance à la lentille varient selon les positions diverses occupées par l'objet (1). Nous avons supposé celui-ci assez rapproché du foyer principal de la lentille; et, dans ce cas, l'image possède en effet les deux caractères indiqués au n° 3. Mais si l'objet s'éloignait progressivement du foyer principal, l'image s'en rapprocherait en diminuant graduellement de dimension. La construction indique et l'expérience confirme que quand l'objet est au double de la distance focale principale, l'image est elle-même au double de cette distance; et, en pareil cas, l'objet et l'image ont exactement la même dimension. Si l'objet s'éloigne encore davantage de la lentille, l'image continue à s'en rapprocher; mais alors ses dimensions deviennent relativement plus petites que celles de l'objet. L'indication n° 3 n'est donc pas absolue : elle se rapporte au cas où l'objet est situé entre la distance focale et le double de cette distance.

C'est en combinant les deux dispositions que nous venons d'examiner successivement qu'on arrive à la théorie du microscope composé que nous allons décrire maintenant dans tous ses

(1) Si l'on désigne par p la distance de l'objet au centre optique de la lentille, et par p' la distance de l'image au même point; si on représente par r et r' les rayons de courbure des deux faces réfringentes, par n l'indice de réfraction de la lentille par rapport au milieu dans lequel elle est plongée, on trouve entre ces cinq quantités la relation :

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = (n-1)\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r'}\right)$$

En désignant par f la distance focale principale de la lentille, et remplaçant le second nombre de l'équation par $\frac{1}{f}$ qui lui est égal en valeur, on arrive à la formule classique :

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = \frac{1}{f}$$

formule qui règle les distances relatives de l'objet et de l'image, par rapport à la lentille dont le foyer est f.

La formule qui établit la relation de grandeur entre l'objet et son image est $\frac{I}{O} = \frac{p'}{p} = \frac{f}{p-f} = \frac{p'-f}{f}$, I représentant la grandeur de l'image, et O représentant celle de l'objet.

détails et avec les développements qu'il comporte dans son application aux usages pharmaceutiques.

TRENTE-QUATRIÈME MANIPULATION

Observer au microscope divers objets, tels que des globules de sang, des grains de fécule, des organes de plante. Dessiner ces objets à la chambre claire. Déterminer successivement le grossissement du microscope, et la dimension absolue, ou le diamètre réel des objets examinés.

Les microscopes que l'on emploie habituellement dans les laboratoires de chimie et de pharmacie ont des formes et des dispositions très-variées. Mais quand on ne considère que les pièces essentielles qui les composent, on trouve qu'ils peuvent se réduire à deux espèces distinctes : 1° le microscope simple, qui ne comprend qu'un seul verre lenticulaire, et qui est connu sous le nom de *loupe;* 2° le microscope composé, qui comprend au moins deux verres lenticulaires, et qui est le microscope proprement dit.

Microscope simple. — La loupe ou microscope simple ne doit pas nous arrêter longtemps : nous l'avons décrite théoriquement dans les généralités qui précèdent. Elle consiste en une simple lentille convergente à court foyer. Lorsqu'on place un petit objet en deçà et très-près de ce foyer, il suffit d'appliquer l'œil de l'autre côté de la lentille pour apercevoir une image droite, agrandie, et vivement éclairée de cet objet.

Deux avantages principaux se rattachent à l'emploi de la loupe: 1° elle permet de voir distinctement, à la distance de 2 ou 3 centimètres seulement, un objet qu'il faudrait placer sans elle à la distance de 22 centimètres environ ; 2° elle fait pénétrer dans la pupille un grand nombre de rayons lumineux qui, sans son intermédiaire, tomberaient en s'irradiant sur les côtés de l'œil, et seraient perdus pour cet organe. Le premier avantage a pour conséquence d'augmenter l'angle visuel sous lequel l'objet est aperçu, et, par

suite, d'accroître sa grandeur apparente, sans altérer l'harmonie des pièces qui le composent. Le second a pour effet d'éclairer les divers points de l'objet d'une lumière plus vive, en faisant concourir un plus grand nombre de rayons sur la rétine, et donnant ainsi plus d'éclat à l'image virtuelle fournie par chacun d'eux.

Le grossissement de la loupe est nécessairement très-limité. Quand on donne à la lentille un foyer très-court, de manière à porter le grossissement jusqu'à 12 ou 15 diamètres, on remarque que le champ de la vision devient très-restreint, en même temps que l'image se déforme et perd de sa netteté. Mais lorsqu'on maintient le grossissement dans des limites convenables, on trouve dans la loupe un instrument fort utile pour donner une idée générale des petits objets : sa simplicité la rend très-précieuse dans les excursions scientifiques, lorsqu'il s'agit, par exemple, de déterminer les caractères spécifiques des insectes, des plantes, des minéraux.

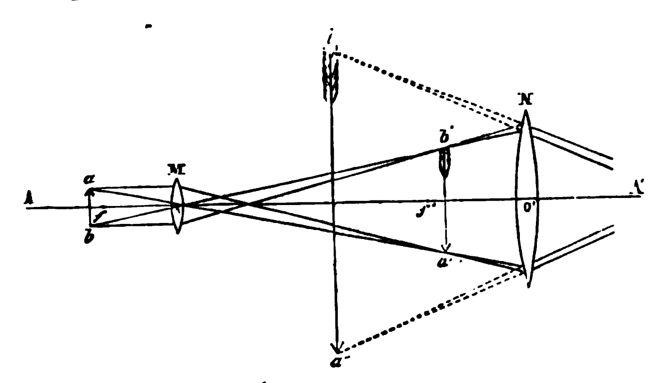


FIG. 192. — Marche de la lumière dans le microscope à deux lentilles.

Microscope composé. — I. *Pièces essentielles.* — Le microscope composé, réduit à sa plus simple expression, est formé de deux lentilles convergentes ; l'une, petite et à court foyer, qui est tournée vers l'objet, et qu'on nomme *lentille objective ;* l'autre, plus grande et d'un foyer plus long, qui est tournée vers l'œil, et qu'on nomme *lentille oculaire.*

Soit un petit objet *ab* (fig. 192) placé au-devant de l'objectif M, et à une distance un peu plus grande que la distance *of* ; nous sa-

vons déjà par ce qui précède qu'une image réelle de cet objet va se former de l'autre côté de l'objectif; et nous savons, de plus, qu'elle sera renversée, plus grande que l'objet, et plus éloignée que lui du centre optique de la lentille. La construction la présente comme située en $a'b'$.

Supposons maintenant que l'oculaire N soit placé derrière cette image, et à une distance plus petite que sa distance focale fo': l'image $a'b'$ va se comporter, à l'égard de cet oculaire, comme un objet éclairé; et de son côté l'oculaire va se comporter, à l'égard de cet objet, comme une véritable loupe. Il n'y aura donc pas d'image réelle de $a'b'$, mais une image virtuelle, droite et agrandie, que l'œil, appliqué en A', apercevra nettement en $a''b''$.

On voit d'après cela que le microscope composé peut être considéré comme une simple loupe appliquée, non pas à l'observation directe des petits objets, mais à celle de leurs images déjà amplifiées par une première réfraction.

La construction représentée ci-dessus permet de suivre la marche de la lumière dans le microscope composé, en s'appuyant exclusivement sur les deux principes énoncés plus haut. Elle fixe les conditions de distance que l'objectif et l'oculaire doivent présenter, le premier par rapport à l'objet, le second par rapport à l'image. Enfin elle montre comment, lorsque ces conditions sont remplies, l'œil, appliqué derrière l'oculaire, peut apercevoir l'image considérablement agrandie d'un petit objet situé en avant de l'objectif.

II. *Pièces accessoires.* — L'objectif et l'oculaire sont les organes essentiels du microscope. Mais il y a d'autres pièces qui, pour être accessoires, n'en ont pas moins une très-grande utilité dans le mécanisme de l'instrument.

La figure 193 représente l'ensemble extérieur d'un microscope tout monté. On y distingue :

1° Deux tubes cylindriques en laiton B, C, pouvant s'emboîter l'un dans l'autre, et ayant leur surface intérieure noircie. L'objectif se trouve enchâssé à l'extrémité inférieure du tube C dans la partie marquée du point O. L'oculaire est fixé à l'extrémité supérieure du tube B, dans la partie qui est marquée du même point O. Le tube BO pouvant glisser à frottement dans le tube CO, on peut

à volonté rapprocher ou écarter les deux lentilles ; mais le plus souvent on les laisse à une distance fixe (1) ;

2° La plateforme P, destinée à soutenir le petit objet que l'on veut étudier, et appelée pour cette raison *porte-objet*. Elle est percée d'une ouverture qui peut être diminuée ou agrandie par l'emploi d'un diaphragme à ouvertures variables, qui peut tourner au-dessous d'elle, et qui est représentée en D. L'objet est ordinairement placé entre deux lames de verre mince (2), maintenues par des ressorts fixés sur la plateforme. Le tube C du microscope est engagé à frottement dans un anneau fixe qui tient à la colonne A, et qui fait ainsi partie du pied de l'instrument. On le fait glisser plus ou moins dans cet anneau, de manière à élever ou à abaisser la lentille objective, et à lui donner la distance convenable par rapport au petit objet placé

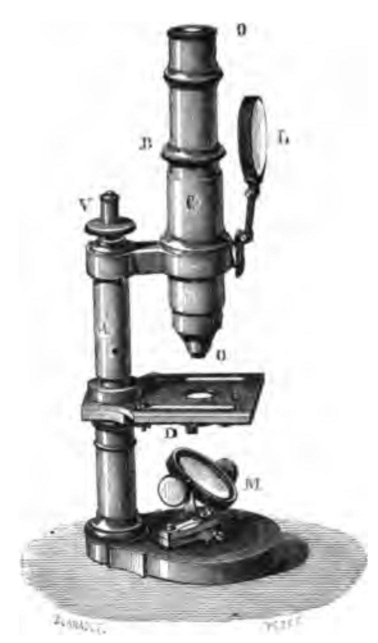


Fig. 193. — Microscope tout monté vu en perspective, avec ses accessoires.

(1) La facilité que l'on a de donner plus ou moins de longueur au tube de l'instrument permet d'obtenir un grossissement plus ou moins considérable, sans changer ni l'objectif, ni l'oculaire. Nous avons dit, en effet, que pour un petit objet placé devant une lentille, de manière à donner une image réelle, la grandeur de cette image dépendait de la distance à laquelle elle était produite. Il semble, d'après cela, qu'en donnant au tube du microscope la faculté de s'allonger indéfiniment, on puisse augmenter le grossissement d'une manière indéfinie. Il n'en est rien, cependant. Il est bien vrai qu'à mesure que l'objet s'approche du foyer principal de l'objectif, l'image s'en éloigne et grandit. Mais cet effet, qui est d'abord lent et gradué, devient bientôt si rapide que pour une très-petite différence dans la distance de l'objet on voit se produire un déplacement considérable dans l'image. Et comme l'objet a toujours une certaine épaisseur, si faible qu'on la suppose, cette épaisseur acquiert dans l'image des proportions telles, que l'œil n'en peut plus distinguer qu'un nombre de points très-limités. C'est pourquoi, dans les observations qui exigent qu'on change le grossissement, on préfère maintenir constante la longueur de l'appareil, et faire varier simplement la puissance de l'objectif.

(2) Il est utile et souvent indispensable de recouvrir d'une lamelle de verre les objets qu'on examine au microscope. Outre qu'elle maintient l'humidité que ces objets

en P. Une vis micrométrique, située en V, permet de compléter la mise au point ;

3° Un miroir concave M, disposé de manière à accumuler sur le petit objet les rayons lumineux qui proviennent soit des nuées, soit d'une lampe à gaz. Quand le petit objet est opaque, on en éclaire la face supérieure au moyen d'une lentille convergente L, soutenue par un système de tiges articulées, qui permet de lui donner toute espèce de mouvement ;

4° Une lentille biconvexe, qui se trouve interposée entre l'objectif et l'oculaire, et qui porte le nom de *lentille de champ*. Elle est ordinairement adaptée au même tube que l'oculaire, et forme avec lui un système complexe généralement désigné sous le nom d'*oculaire de Campani*. L'emploi de cette lentille de champ présente trois avantages bien constatés : 1° elle produit l'achromatisme de l'image, en faisant disparaître les franges irisées qui la bordent ; 2° elle diminue l'aberration de sphéricité en rapprochant les rayons de l'axe des lentilles ; 3° elle augmente le champ du microscope en faisant pénétrer dans l'oculaire des rayons lumineux qui n'y seraient pas admis sans cette disposition ;

5° Plusieurs oculaires et objectifs de rechange permettant d'augmenter ou de diminuer le grossissement. Chaque objectif, au lieu d'être formé par une lentille unique, est formé par un assemblage de plusieurs lentilles vissées les unes sur les autres. L'expérience a démontré les avantages de semblables systèmes au triple point de vue de l'achromatisme, de la netteté et de l'étendue des images ;

6° Deux micromètres pour la mesure expérimentale du grossissement. Ce sont deux lames de verre sur lesquelles on a tracé au diamant des traits parallèles présentant entre eux un intervalle extrêmement petit, mais parfaitement connu. L'un de ces micromètres est divisé en dixièmes, l'autre en centièmes de millimètre. Nous reviendrons sur ces deux micromètres dans un chapitre spécial ;

7° Une *chambre claire* (fig. 194), permettant de dessiner ou plutôt de décalquer l'image des objets contenus dans le champ du

renferment, elle a encore et surtout le grand avantage de rendre parallèles les surfaces d'entrée et de sortie de la lumière qui les traverse, et, par suite, de donner aux images une netteté qu'elles n'auraient pas sans cette condition.

microscope. Un prisme *abcd*, dont la section est un parallélogramme et dont l'angle en *a* est égal à 45°, est placé de manière que la face horizontale *ac* soit en dehors du corps de l'instrument, et la face oblique *cd* au-dessus de l'oculaire. Un petit cylindre en verre, collé à la face *cd* au moyen de mastic en larmes, laisse passer les rayons émergeant de l'oculaire sans les dévier; tandis que les rayons partis d'un objet situé en *i* arrivent dans l'œil suivant une direction parallèle à celle des premiers, après avoir subi deux réflexions totales sur les faces *ab* et *cd*. Cette chambre claire ne change donc rien à l'image grossie de l'objet; mais elle semble la déposer sur une feuille de papier blanc, où il devient facile de la reproduire à l'aide d'un crayon dont la pointe est visible dans toutes les parties du champ.

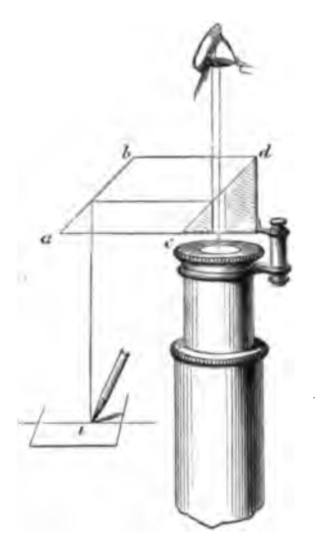


FIG. 194. — Chambre claire représentée en coupe et adaptée sur le tube du microscope.

Perfectionnements apportés au microscope. — Depuis la découverte de l'achromatisme, le microscope a été porté à un très-haut degré de perfection, surtout entre les mains de MM. Frauenhofer, Amici, Chevalier, Oberhauser, Nachet. Les instruments que ce dernier construit aujourd'hui, avec une rare habileté, résument les perfectionnements qui se sont successivement produits dans la construction de ces précieux appareils.

Le tuyau ou corps du microscope (fig. 195) est fixé à une petite colonne qui soutient en même temps le porte-objet et le miroir destiné à l'éclairer. Cette colonne est articulée sur un pied très-solide, de manière à pouvoir s'incliner pour la commodité des observations.

La mise au point se fait au moyen de deux vis qui éloignent ou rapprochent le corps du microscope de la platine fixe, la première par un mouvement rapide, la seconde par un mouvement d'une lenteur extrême.

Au-dessous de la platine fixe se trouve un diaphragme tournant que la figure met parfaitement en évidence : il est muni d'ouvertures variables pour modifier et régler l'éclairage suivant le besoin.

Toutes les lentilles composant les divers systèmes d'objectifs et d'oculaires sont achromatisées avec le plus grand soin : elles sont



FIG. 195. — Microscope inclinant de M. Nachet. Grand modèle perfectionné

numérotées et correspondent à des grossissements connus. L'un des objectifs est à *immersion :* son importance est telle, que nous avons cru devoir en faire l'objet d'une description qui sera donnée plus bas.

La chambre claire porte un petit verre bleu qui règle l'équilibre de lumière entre l'image réfractée et l'image réfléchie. Il arrive souvent en effet, quand cet équilibre n'est pas bien établi, qu'on

aperçoit difficilement celle des deux images qui est le moins éclairée. En plaçant devant l'autre un petit disque en verre bleu très-mince et à faces bien parallèles, on rétablit l'équilibre de lumière, et les deux images sont nettement et simultanément aperçues.

Enfin M. Nachet a eu l'heureuse idée de construire des microscopes *binoculaires* qui, mettant en évidence les creux et les reliefs, fournissent une vision stéréoscopique des plus petits objets, et donnent ainsi une idée vraie de leur volume et de leur épaisseur.

PROCÉDÉ OPÉRATOIRE. — Quel que soit le microscope dont on fait usage, son maniement exige toujours certaines précautions qu'il est bon de connaître, et dans le détail desquelles nous allons entrer. Les opérations pratiquées dans le cours des travaux pratiques de l'École de pharmacie peuvent se ranger en quatre groupes distincts, suivant qu'on se propose : 1° de pratiquer une observation simple ; 2° de mesurer le grossissement de l'appareil ; 3° de déterminer le volume réel de l'objet examiné ; 4° de reproduire l'image de cet objet au moyen de la chambre claire.

I. *Observation microscopique simple.*

L'observation microscopique simple a pour but de mettre en évidence des détails de structure et d'organisation que l'œil seul ne peut apercevoir directement, à cause de leur extrême petitesse. Il importe d'opérer dans les conditions les plus favorables d'éclairage, de mise au point et de grossissement.

1° *Éclairage.* — Placer le miroir concave M (fig. 193) en regard d'un nuage vivement éclairé (1), et lui donner l'inclinaison convenable pour qu'il renvoie le faisceau réfléchi dans l'axe du microscope (2). Comme le faisceau réfléchi est convergent, élever ou abaisser le miroir pour que le petit objet reçoive la quantité de lu-

(1) Il faut éviter d'employer la lumière directe du soleil qui, réfléchie par le miroir dans l'axe du microscope, serait absolument éblouissante, et rendrait la rétine incapable de percevoir l'ombre très-pâle du contour des objets. Comme lumière réfléchie, on peut employer celle d'une lampe à huile, bien qu'elle ait l'inconvénient d'avoir un ton un peu jaune.

(2) Quelquefois on éclaire l'objet par la lumière oblique, de telle sorte que le faisceau réfléchi, au lieu de se diriger suivant l'axe du microscope, est rejeté sous un

mière qu'on désire lui communiquer. Si le miroir est placé à une distance telle, que l'objet se trouve exactement au sommet du cône formé par les rayons réfléchis, on aura la position qui convient au



Fig. 196. — Pied articulé du porte-loupe de M. Cosson.

maximum d'éclairage. C'est celle qu'on adopte pour les forts grossissements.

Quand l'objet à examiner est opaque, ou même quand il ne laisse passer que difficilement la lumière, on éclaire sa surface au moyen d'une lentille que l'on dirige vers le nuage lumineux, et à laquelle on donne la position convenable pour que l'objet se trouve dans le cône des rayons réfractés.

Fig. 197. — Disposition pour l'éclairage par la lumière oblique.

On peut se servir avec avantage du système de loupe (fig. 196) imaginé par M. Cosson. Sur un pied métallique très-fort et très-lourd se trouve installée une petite colonne à crémaillière que l'on peut élever ou abaisser au moyen d'une vis d'engrenage. A l'extrémité supérieure de cette colonne se trouve une tige très-longue et deux fois articulée qui peut, par cela même, prendre toutes les

angle plus ou moins ouvert en dehors de cet axe. Cette disposition, représentée par la ligne M C (fig. 197), n'apprend en général rien de plus que l'éclairage direct : mais elle a l'avantage d'offrir à l'observateur un spectacle curieux et inaccoutumé en lui montrant l'objet sous la forme d'un solide polyédrique très-brillant, dont l'ombre est projetée sur le côté comme le serait celle d'un objet éclairé par le soleil.

positions possibles; de sorte que la lentille qui la termine peut toujours être amenée en regard et à la distance convenable du petit objet qu'il s'agit d'éclairer ;

2° *Mise au point.* — La mise au point s'effectue, comme nous l'avons dit, au moyen de deux mouvements : l'un, qui consiste à faire glisser le tube du microscope dans l'anneau qui le contient, c'est le mouvement brusque; l'autre, qui consiste à tourner légèrement le pignon de la vis micrométrique, c'est le mouvement lent.

Comme l'objet, si petit qu'il soit, a toujours une certaine épaisseur, la mise au point, quand elle est obtenue, ne s'applique jamais qu'à une même couche superficielle; de sorte qu'il est nécessaire, pendant l'observation, d'avoir toujours la main sur le pignon de la vis, et d'amener successivement au foyer de l'objectif toutes les parties de l'objet qu'on examine.

Il est à remarquer que, dans les microscopes bien construits, la platine reste fixe. C'est qu'en effet l'expérience a montré que le procédé qui consiste à faire mouvoir le corps du microscope est bien plus précis et bien moins sujet à dérangement que celui qui consiste à faire mouvoir la platine. L'objet, d'ailleurs, étant mis en mouvement, quand la platine se meut, les points qu'on examine n'ont plus toute la fixité désirable ;

3° *Dimension de l'image.* — Quand le petit objet est convenablement éclairé, et que la mise au point est obtenue d'une manière aussi parfaite que possible, il s'agit de donner à l'appareil un grossissement qui permette d'observer tous les détails de l'image. L'opérateur a, pour cela, trois moyens à sa disposition : le changement de l'objectif, le changement de l'oculaire et le simple tirage du tube qui fait varier la distance entre ces deux pièces.

a. Le premier moyen de grossir les objets consiste à employer successivement des objectifs de plus en plus forts, c'est-à-dire d'un foyer de plus en plus court. L'image grandit, en effet; mais, à mesure qu'elle grandit, sa lumière devient moins vive, et ses contours se recouvrent de franges colorées qui nuisent à la netteté de l'observation. Cette circonstance, jointe à l'obligation d'employer des couvre-objets de plus en plus minces, s'oppose à ce que le grossissement puisse être porté au delà de certaines limites.

b. Le second moyen consiste à prendre des oculaires de plus en plus forts; et ici, comme dans le cas précédent, on remarque que, plus l'oculaire grossit, plus il fait perdre de lumière, en même temps qu'il déforme davantage le contour des objets. L'observation montre, toutefois, que la perte de lumière et la perturbation apportée dans la netteté des bords de l'image, sont beaucoup plus marqués, à grossissement égal, lorsque ce grossissement provient du changement de l'oculaire, que lorsqu'il provient du changement de l'objectif. Il en résulte que, toutes les fois que la nature des recherches le permet, on préfère changer l'objectif, malgré l'inconvénient, assez faible du reste, d'employer des couvre-objets de plus en plus minces.

En pratique, il suffit d'avoir trois oculaires dont les grossissements soient entre eux comme 1, 1 1/2, et 2. L'intermédiaire est celui que l'on emploie le plus ordinairement. Le plus court ne sert que dans certains cas exceptionnels où on l'associe aux objectifs les plus puissants.

c. Un troisième moyen de grossir les objets consiste tout simplement à allonger le corps du microscope, c'est-à-dire à agrandir la distance qui sépare l'objectif de l'oculaire. Il est alors nécessaire de rapprocher le corps du microscope de l'objet, afin que l'image de cet objet se retrouve dans la position convenable par rapport à l'oculaire. Les anciens microscopes n'avaient guère d'autre moyen de grossissement, et il faut convenir qu'il est en effet très-simple et très-commode. Mais il présente deux inconvénients graves : le premier, que nous avons déjà signalé, consiste en ce que l'image prenant une épaisseur sensible, l'œil n'aperçoit distinctement que les points convenablement situés par rapport à l'oculaire; le second tient à la grande quantité de lumière qu'éteignent, en général, les instruments à long tirage. Ce second inconvénient est tel que, lorsque le tube du microscope dépasse 25 centimètres, et que l'oculaire employé a moins de 3 centimètres de longueur, la perte de lumière devient assez considérable pour qu'il y ait tout intérêt à observer avec des grossissements moindres.

En résumé, pour donner à l'image les dimensions qu'elle doit avoir, le mieux est de ne changer ni l'oculaire, ni la longueur du tube, mais de choisir un objectif dont la puissance soit en rapport avec le grossissement que l'on veut obtenir. Les objectifs à immer-

sion permettent de reculer considérablement les limites de ce grossissement : aussi ne sera-t-il pas inutile d'entrer dans quelques détails sur leur construction et sur les avantages qu'ils présentent.

Objectifs à immersion. — Lorsqu'un petit objet, convenablement éclairé, est placé sur la platine dans les conditions ordinaires, la lumière qu'il rayonne par chacun de ses points ne peut pénétrer dans le tube du microscope qu'après avoir traversé la couche d'air qui sépare l'objectif de la lame mince. Les rayons, passant ainsi du verre dans l'air et de l'air dans le verre, éprouvent deux réfractions *brusques* dont l'effet, doublement fâcheux, est de rendre la mise au point plus difficile, et de nuire à la netteté de l'image obtenue.

On y remédie en remplaçant l'air par l'eau. A l'aide d'une petite baguette de verre, on dépose une goutte d'eau distillée sur la lentille inférieure de l'objectif; on en fait autant sur la lame mince qui recouvre l'objet; puis on abaisse lentement le tube du microscope, jusqu'à ce que les deux gouttes se réunissent en une seule. C'est à l'objectif ainsi plongé dans l'eau que l'on donne le nom d'*objectif à immersion*, et voici les avantages qui résultent de son emploi :

1° Les rayons partis de l'objet n'éprouvant plus les réfractions brusques dont nous avons parlé pénètrent en plus grand nombre dans la lentille objective, et y arrivent, d'ailleurs, avec une intensité beaucoup plus grande (1) ;

2° Le foyer de la lentille objective se trouvant reculé par la substitution de l'eau à l'air, l'ajustement devient plus facile, et la mise au point peut être obtenue d'une manière plus exacte et plus sûre (2).

En résumé, lumière plus abondante dans le champ du microscope, conditions très-favorables de netteté et de précision dans les

(1) La déviation que les rayons de lumière éprouvent en passant du verre dans l'eau est beaucoup moindre que celle qu'ils éprouvent en passant du verre dans l'air. Cette déviation serait même complétement annulée, si l'eau était remplacée par un liquide ayant exactement le même indice que le verre. Mais, dans le cas actuel, on emploie l'eau distillée qui offre le très-grand avantage de ne laisser aucun résidu sur les surfaces qu'elle recouvre.

(2) L'agrandissement de cette distance focale résulte de ce que l'indice de réfraction de l'eau est de beaucoup supérieur à celui de l'air. Cette circonstance fait qu'on

détails de l'image, emploi facile de très-forts grossissements, tels sont les avantages considérables qui résultent de l'emploi des objectifs à immersion.

II. *Mesure du grossissement des microscopes.*

Par grossissement du microscope, on entend le rapport qui existe entre la grandeur absolue de l'objet et la grandeur absolue de l'image. On est convenu, toutefois, d'établir le rapport sur la comparaison des dimensions homologues ; et, comme on ne mesure qu'une seule de ces dimensions, il s'ensuit que le grossissement, tel qu'il est généralement compris, n'est pas un grossissement cubique, mais un simple grossissement linéaire ou, si l'on veut, un grossissement en diamètre.

Le pouvoir amplifiant du microscope conduit à connaître le volume réel des objets qu'on examine. Mais la mesure du pouvoir amplifiant, et celle du volume des objets microscopiques, constituent deux ordres d'opérations distinctes, et on peut même obtenir la seconde indépendamment de la première. On a su mesurer le diamètre des corpuscules avant de pouvoir fixer le pouvoir amplifiant du microscope :

1° *Méthode théorique. Grossissement calculé.* — En se reportant à la fig. 192 (p. 457) qui représente la marche de la lumière dans le microscope composé, il est facile de reconnaître que le grossissement, défini comme il vient d'être dit, est le produit du grossissement de l'objectif par celui de l'oculaire. En effet, le premier ayant pour expression $\frac{a'b'}{ab}$, et le second $\frac{a''b''}{a'b'}$, il est évident que le grossissement total qui, d'après sa définition, est représenté par $\frac{a''b''}{ab}$ équivaut à $\frac{a'b'}{ab} \times \frac{a''b''}{a'b'}$.

On pourrait donc, en s'appuyant sur les principes relatifs aux diamètres apparents, calculer le grossissement du microscope en fonction des distances focales de l'objectif et de l'oculaire, et des distances de l'objet et de l'image à ces deux verres. Mais le grossissement ainsi établi ne saurait être exact :

peut avoir des lentilles d'un foyer très-court, sans qu'il en résulte une difficulté plus grande pour la mise au point, puisque l'eau étant interposée entre l'objectif et la lame mince, la distance focale acquiert une valeur plus grande que l'épaisseur ordinaire de la lame mince.

1° Parce que les formules employées pour le calculer ne sont que des formules approchées;

2° Parce qu'on néglige la distance de l'œil à l'oculaire;

3° Parce que l'oculaire, au lieu de consister dans une simple lentille faisant fonction de loupe, comprend en outre un verre de champ qui modifie dans une proportion considérable le grossissement de l'objectif.

L'emploi de la méthode théorique a, d'ailleurs, le double inconvénient d'être peu sûr et fort long. En pratique, il est beaucoup plus avantageux de recourir à la méthode expérimentale que nous allons exposer dans tous ses détails.

2° *Méthode expérimentale. Micromètres.* — La méthode expérimentale exige l'emploi d'instruments particuliers, appelés *Micromètres*, dont l'objet est, ainsi que nous l'avons dit déjà, de

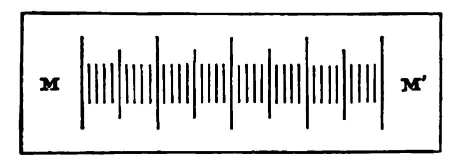


FIG. 198. — Micromètre en centièmes de millimètre, gravé sur verre et grossi par le microscope.

mesurer la grandeur des images. Le microscope complet est toujours accompagné de deux micromètres, savoir : le micromètre objectif, et le micromètre oculaire.

Le *micromètre objectif* MM' (fig. 198) est formé par une lame de verre sur laquelle on a tracé au diamant, et avec une bonne machine à diviser, des traits équidistants représentant des centièmes de millimètre. De cinq en cinq, et de dix en dix, on a donné à ces traits un excès de longueur qui les fait facilement reconnaître.

La petite lame de verre sur laquelle sont tracées les divisions est enchâssée dans une plaque de cuivre PP' (fig. 199) munie d'une ouverture circulaire en son milieu. Lorsqu'elle est recouverte d'une lame de verre, cette lame doit être très-mince, afin de pouvoir être placée sous tous les objectifs, quelle que soit, d'ailleurs, leur longueur focale. Les lignes du micromètre étant très-fines, on a ordinairement beaucoup de peine à les trouver et à les mettre

au foyer. Pour en faciliter la recherche, on marque la place qu'elles occupent par un ou deux points d'encre placés sur les côtés ; puis on incline le miroir de manière à produire un éclairage oblique, et à n'utiliser qu'une portion de la lumière réfléchie.

Le *micromètre oculaire*, appelé plus justement *oculaire micrométrique*, est formé d'une plaque de verre, sur laquelle se trouvent tracés des dixièmes de millimètre. Cette plaque est fixée au diaphragme de l'oculaire, et, comme lui, placée exactement au foyer du verre supérieur. Dans les oculaires micrométriques ordinaires, le pouvoir grossissant du verre supérieur est d'environ 6 à 7 fois ; de sorte que chaque dixième de millimètre, vu à travers cette espèce de loupe, devient égal à 6 ou 7 dixièmes de millimètre à peu près. Il y aurait un grand avantage à porter à 10 très-exactement le grossissement de la loupe, car les dixièmes de



FIG. 199. — Micromètre sur verre, enchâssé dans sa monture en cuivre.

millimètre devenant des millimètres, on pourrait les comparer très-facilement aux centièmes de millimètre du micromètre objectif.

Procédés de mesure expérimentale du pouvoir amplifiant. — 1° *A l'aide de la chambre claire.* On prend un micromètre tracé sur verre dont chaque division correspond à un dixième de millimètre ; on le place sur le porte-objet du microscope dont on veut connaître le grossissement, et on met au point pour apercevoir nettement les divisions amplifiées. On adapte alors la chambre claire représentée en coupe dans la figure 194 (page 461), et reproduite ici en perspective (fig. 200) ; on place au-dessous de la partie saillante, à la distance de la vue distincte, une échelle en millimètres, tracée sur papier blanc.

L'œil, placé devant l'ouverture de la chambre claire, aperçoit en même temps deux images : l'une, représentant l'échelle en millimètres, vue par réflexion et de grandeur naturelle ; l'autre,

représentant le micromètre en dixièmes vu par réfraction et considérablement amplifié. Or, les deux images se superposant, il suffit d'observer la coïncidence des traits pour connaître le grossissement du microscope.

Supposons, en effet, que les dixièmes de millimètre, après le grossissement, recouvrent exactement les millimètres de l'échelle, il en faut conclure que la distance qui les sépare est devenue dix fois plus grande. En pareil cas, le grossissement est 10.

Supposons que, dans un autre appareil, les dixièmes de millimètre se trouvent tellement grossis, qu'une seule de leurs divisions suffise à recouvrir dix des divisions de l'échelle : c'est que la distance qui les sépare est devenue cent fois plus grande. Dans ce nouveau cas, le grossissement est 100.



FIG. 200. — Chambre claire de M. Nachet, représentée en perspective dans sa monture et adaptée sur le tube du microscope.

D'une manière générale, si n est le nombre de millimètres de l'échelle qui se trouvent recouverts par une seule des divisions du micromètre, le grossissement G du microscope sera donné par la formule très-simple : $G = n \times 100$.

Lorsque le grossissement que l'on veut mesurer est plus considérable, on remplace le micromètre en dixièmes de millimètre par le micromètre en centièmes. L'observation est un peu plus délicate; mais la mesure est tout aussi facile. Si les centièmes de millimètre, après le grossissement, recouvrent exactement les millimètres de l'échelle, le grossissement est 100. Il devient égal à 1,000, si une seule des divisions du micromètre grossi recouvre 10 divisions de l'échelle. D'une manière générale, n étant le nombre de millimètres de l'échelle qui se trouvent recouverts par une seule des divisions du micromètre, le grossissement G est donné par la formule : $G = n \times 100$. Si m centièmes de millimètre occupent, après le grossissement G, l'étendue de n millimètres de l'échelle, on aura $\frac{m}{100} \times G = n$; d'où $G = \frac{n \times 100}{m}$.

Le grossissement, ainsi déterminé, n'est jamais exact, parce que l'image perçue n'est pas, comme on le croit généralement,

reportée à la distance de la vue distincte, mais à une distance moindre qui varie précisément avec le grossissement de l'appareil.

2° *A l'aide de l'oculaire micrométrique.* — Cette méthode est plus exacte que la précédente, car elle permet de superposer les deux divisions de l'objectif et de l'échelle étalon dans l'axe même de l'appareil, c'est-à-dire suivant la ligne droite qui passe par le centre des lentilles grossissantes.

On prend une lame de verre plane, présentant 50 divisions distantes d'un dixième de millimètre, et on la fixe dans l'intérieur d'un tube oculaire en ayant soin qu'elle occupe sensiblement le foyer de la lentille supérieure, et que le grossissement que cette lentille détermine soit égal très-exactement à 10. De cette manière on a constamment sous les yeux une échelle dont les divisions sont d'un millimètre, et qui peut servir comme donnée invariable de comparaison.

Cela posé, on prend le micromètre objectif dont les divisions sont des centièmes de millimètre, et on le place sur la platine du microscope, de manière qu'après l'ajustement au point, son image vienne se peindre très-nettement au foyer de l'oculaire. L'œil, placé au-devant de celui-ci, aperçoit distinctement deux choses : 1° l'échelle en dixièmes, grossie par l'oculaire seul, et que l'on sait représenter exactement des millimètres ; 2° le micromètre en centièmes dont les divisions, grossies à la fois par l'objectif et par l'oculaire, viennent se superposer sur les premières qu'elles recouvrent, et qui leur servent de mesure.

Ici l'image de l'échelle et celle du micromètre se trouvent toutes les deux dans l'axe de l'instrument, superposées dans un même plan, au foyer même de la loupe, en sorte que, pour des dimensions égales, elles sous-tendent le même angle sur la rétine.

La mesure s'effectue ainsi avec la même certitude que si, un compas étant descendu dans l'oculaire sans que ses pointes fussent grossies par le verre supérieur, on reportait l'ouverture correspondant à un centième de millimètre sur une règle graduée en millimètres. Il est évident, d'ailleurs, que la distance variable à laquelle l'image peinte sur la rétine se trouve portée par chaque combinaison d'objectif n'a aucune influence sur l'exactitude de la mesure, puisque les deux images se trouvant situées dans un plan

unique et sur un même axe sont grossies et reportées ensemble d'une manière inséparable.

Quant au petit calcul à l'aide duquel on arrive à connaître le grossissement par ce procédé, il est des plus simples. Supposons que chaque division du micromètre recouvre trois divisions de l'échelle étalon : puisque celles-ci sont distantes d'un millimètre, il en faut conclure qu'après le grossissement total du microscope, chaque centième de millimètre occupe un intervalle de trois millimètres. Ainsi $0^{mm}01 \times G = 3^{mm}00$; d'où $G = \frac{3.00}{0.01} = 300$.

Il est rare que les divisions extrêmes du micromètre oculaire coïncident exactement avec les divisions du micromètre objectif qui leur sont superposées. On compte alors le nombre *n* des divisions de l'objectif auxquelles correspondent les 50 divisions de l'oculaire, et le rapport $\frac{50}{n}$ donne avec une approximation très-exacte le nombre de millimètres et la fraction de millimètre auxquels correspond, après le grossissement, chaque centième de millimètre du micromètre objectif.

Le grossissement, tel qu'il vient d'être calculé, représente évidemment le grossissement *total* du microscope. La mesure s'effectue, il est vrai, au moyen d'une échelle étalon graduée en dixièmes de millimètre; mais comme cette échelle est vue à travers une loupe qui la grossit dix fois, les dixièmes de millimètre deviennent, en réalité, des millimètres. La mesure, établie au moyen de l'échelle en dixièmes grossie par la loupe, est donc absolument la même que celle qui serait établie au moyen d'une échelle en millimètres, observée directement. Et l'on est ainsi fondé à dire que, lorsqu'un centième de millimètre, grossi par le microscope, devient capable de recouvrir 3 millimètres, le grossissement qu'il a éprouvé, et qui est égal à 300, est dû à l'ensemble des pièces qui composent le microscope, c'est-à-dire tout à la fois au système objectif et au système oculaire.

Il semble, d'après cela, qu'il soit facile d'établir la part qui revient à chacune de ces deux pièces dans le grossissement total. En effet, le grossissement total G étant égal au produit $g \times g'$ des deux grossissements de l'objectif et de l'oculaire, on peut poser $g = \frac{G}{g'}$. Dans le cas actuel où G est supposé égal à 300, on a $g = \frac{300}{10} = 30$. Mais il faut remarquer que, dans tout oculaire bien

construit, il y a deux verres à considérer, savoir : le verre supérieur et le verre de champ. Et si le premier est le seul qui régisse le grossissement g' de l'échelle étalon, le second modifie nécessairement le grossissement g de l'objectif, de sorte qu'il n'est plus possible de déduire celui-ci de l'équation $g = \frac{G}{g'}$. L'effet du verre de champ est de rapetisser l'image réelle formée par l'objectif, et, par conséquent, de déterminer le grossissement de celui-ci. La valeur de g est donc nécessairement trop petite. Mais la réduction qu'elle éprouve est variable, quoique le verre qui la détermine conserve toujours la même position et la même puissance focale. La détermination exacte de g n'a, du reste, qu'un intérêt de curiosité scientifique.

En résumé, le grossissement, déterminé par le procédé du micromètre oculaire, n'est pas celui de l'objectif seul, mais celui de tout le microscope, objectif et oculaire compris. Il représente l'image grossie d'abord par l'objectif, réduite ensuite par le verre de champ, qui en a rapproché les rayons divergents, et grossie de nouveau par le verre supérieur, qui est celui que l'on a sous les yeux. Mais, comme on ne peut observer sans oculaire, le grossissement de l'objectif seul serait tout à fait inutile à connaître.

Le principal inconvénient que comporte le procédé du micromètre oculaire résulte de la difficulté qu'on éprouve à obtenir des verres grossissant exactement dix fois. Malgré le soin qu'ont apporté dans ce genre de travail MM. Nachet, il existe encore des différences assez notables entre les divers oculaires micrométriques qu'ils construisent. Pour donner une idée de ces différences, nous dirons qu'avec un même objectif associé à des oculaires qui tous avaient été réglés pour grossir dix fois, on a obtenu des grossissements variant entre 475 et 530.

III. *Mesure du diamètre réel des objets.*

Plusieurs procédés permettent d'obtenir le diamètre réel ou absolu des objets étudiés au microscope.

1° *Procédé de l'oculaire micrométrique.*—Le premier procédé, qui est à la fois le plus simple, le plus exact, le plus rapide, est fondé sur la connaissance du pouvoir amplifiant du microscope. Il consiste à faire usage de l'oculaire micrométrique que nous avons

précédemment décrit, et qui renferme une échelle étalon dont chaque division correspond, après le grossissement de la loupe, à un millimètre. Le microscope étant muni d'un objectif qui lui donne un grossissement connu G, on place sur la platine le petit objet dont on veut connaître le diamètre réel, on le met au point et on observe son image, telle qu'elle est projetée sur l'échelle étalon. Occupe-t-elle quatre divisions de cette échelle, c'est que son diamètre amplifié correspond à 4 millimètres. Et si le grossissement connu du microscope est 300, le diamètre réel du petit objet est $\frac{4^{mm}}{300} = 0^{mm},013$, ou 13 millièmes de millimètre.

Ainsi, dans ce procédé, le diamètre cherché est représenté par une fraction dont le numérateur est le nombre de millimètres que recouvre l'objet amplifié, tandis que le dénominateur est le grossissement connu du microscope.

2° *Procédé de la chambre claire.* — Après avoir adapté la chambre claire au microscope, on observe tout à la fois l'image amplifiée de l'objet, et l'échelle en millimètres sur laquelle elle se trouve projetée. On note le nombre *n* des divisions de l'échelle que recouvre le diamètre apparent de l'objet, et on divise ce nombre par le grossissement connu du microscope : on a ainsi le diamètre absolu de l'objet.

En effet, la formule donnée plus haut comme exprimant le grossissement mesuré au moyen de la chambre claire est $G = n \times 100$, d'où l'on peut tirer $\frac{1}{100} = \frac{n}{G}$. Or $\frac{1}{100}$ étant la grandeur réelle d'une division du micromètre, $\frac{n}{G}$ doit être le diamètre réel de l'objet examiné.

3° *Procédé du micromètre ordinaire.* — Il existe un autre procédé qui permet de mesurer le diamètre des objets sans qu'il soit besoin de connaître le grossissement du microscope.

Pour le mettre à exécution, on fait usage d'un oculaire micrométrique comme dans le cas précédent ; mais il n'est pas nécessaire que les divisions de l'échelle représentent exactement des millimètres. Il importe peu que le grossissement de la loupe soit 7, 8, 9 ou 10 ; ce qui importe, c'est que les divisions de l'échelle soient parfaitement équidistantes.

Lorsqu'on veut déterminer le diamètre réel d'un petit objet, on place d'abord le micromètre en centièmes sur la platine du micro-

scope; on adapte le micromètre oculaire, et on met au point de manière à apercevoir nettement les divisions des deux micromètres. Supposons qu'une seule division du micromètre objectif recouvre trois divisions de l'échelle oculaire, cela voudra dire que trois divisions de celle-ci équivalent à un centième de millimètre, et, comme conséquence, qu'une seule division de l'échelle correspond à un centième de millimètre divisé par 3, ou à $\frac{1}{300}$ de millimètre.

Remplaçons maintenant le micromètre objectif par l'objet lui-même qu'il s'agit d'examiner : le diamètre de ce petit objet va se projeter de même sur l'échelle étalon et recouvrir un certain nombre de ses divisions. Soit n le nombre de ces divisions ; il est clair que, puisque chacune d'elles correspond à $\frac{1}{300}$ de millimètre, le diamètre cherché sera représenté par $\frac{n}{300}$ de millimètre.

Ce procédé est donc aussi simple que le précédent ; mais il exige qu'on détermine, au préalable, la relation qui existe entre les centièmes de millimètre grossis par le microscope tout entier, et les dixièmes de millimètre grossis simplement par le verre supérieur de l'oculaire.

S'il n'y avait pas coïncidence exacte entre les traits qui limitent les intervalles observés, il faudrait apprécier les fractions de division, sous peine d'avoir une mesure inexacte. On pourrait, comme nous l'avons dit plus haut, observer le nombre n de centièmes de millimètre qui correspondent aux 50 divisions de l'échelle, et $\frac{n}{50}$ représenterait, en centièmes de millimètre, l'intervalle exact correspondant à chaque division de l'échelle. Cette précaution est importante quand il s'agit de globules n'ayant que quelques millièmes de millimètre, comme ceux du sang, de la lymphe, etc... ; et c'est sans doute parce qu'elle n'a pas toujours été observée, que les auteurs ont indiqué des valeurs différentes pour les dimensions de ces globules.

4° *Divers autres procédés.* — Il existe encore plusieurs autres manières de prendre le diamètre des objets, mais qui sont bien moins faciles à employer que les précédentes, et qui donnent aussi des résultats beaucoup moins exacts.

L'un de ces procédés consiste à obtenir la mesure à l'aide d'oculaires portant deux pointes mises en mouvement par des vis mi-

crométriques, et placées au foyer du verre supérieur de l'oculaire. Le nombre des tours du pignon de la vis indique en fractions de millimètre le diamètre du corps étudié, pourvu que celui-ci ait été placé de telle sorte qu'un des bords de son image coïncide avec l'extrémité d'une des pointes. Cet appareil est moins précis que ceux que nous avons décrits, et les vis, d'ailleurs, se détériorent très-facilement.

Une autre méthode consiste à placer les globules sur le micromètre objectif lui-même, et à disposer celui-ci sur la plate-forme de l'appareil. Le diamètre des globules se trouve mesuré directement par les divisions du micromètre. On n'a pas à se préoccuper du grossissement du microscope, puisqu'il agit de la même manière sur l'objet et sur le micromètre qui lui sert de mesure. Quoique cette méthode paraisse, de prime abord, très-avantageuse, elle présente, en réalité, des inconvénients tels qu'on ne s'en sert pas aujourd'hui. Les principaux sont : 1° que les divisions du micromètre porte-objet ont besoin d'être très-fines, ce qui rend l'appareil très-cher ; 2° que les divisions sont promptement usées par le nettoyage que la lame doit subir à chaque opération ; 3° qu'elles sont masquées par l'objet qui leur est superposé ; 4° que les fractions d'intervalle ne peuvent être appréciées avec assez de précision.

IV. *Reproduction des objets à l'aide de la chambre claire.*

Lorsqu'on a obtenu une image vive, nette et suffisamment amplifiée d'un petit objet, rien n'est plus facile que de le dessiner et de le reproduire. L'observateur a, pour cela, trois moyens : 1° le dessin direct ; 2° le dessin à l'aide de la chambre claire ; 3° la photographie. Nous ne parlerons ici que du dessin à l'aide de la chambre claire.

La chambre claire dont on fait ordinairement usage est celle de M. Nachet, que nous avons décrite dans tous ses détails. Lorsque ce petit appareil est adapté sur le tube du microscope, l'œil appliqué au-devant de son ouverture reçoit, par une des moitiés de la pupille, les rayons partis de l'objet, et par l'autre moitié ceux que le papier et la pointe du crayon lui envoient dans la même direction après deux réflexions successives. Les uns et les autres

éprouvent un affaiblissement sensible au moment où ils rencontrent la surface commune des deux prismes accolés ; mais il reste, en général, assez de lumière pour que l'œil perçoive en même temps les deux sensations.

Il arrive cependant, surtout quand on n'est pas encore habitué à ces sortes d'observation, qu'on ne voit distinctement qu'une seule des deux images. Cela tient, le plus souvent, à ce que l'une des deux lumières est trop forte par rapport à l'autre.

Quand les rayons partis du papier arrivent à l'œil avec un éclat beaucoup plus grand que ceux qui sont partis de l'objet, le papier et le crayon sont seuls visibles. Si, au contraire, ce sont les rayons envoyés par l'objet qui sont de beaucoup les plus brillants, l'image de cet objet est seule visible, et on n'aperçoit plus ni le crayon, ni le papier. Le grand point est donc d'équilibrer les deux lumières, en diminuant graduellement l'intensité de celle dont l'éclat prédomine.

Mais la disparition d'une des deux images peut tenir encore à une autre cause, la mauvaise position de l'œil. L'œil, en effet, peut être trop à droite ou trop à gauche, trop en avant ou trop en arrière ; il peut être surtout trop élevé au-dessus du prisme. Il faut donc tâtonner, essayer toutes les positions possibles ; et, quand on en a rencontré une bonne, il faut la maintenir d'une manière invariable, jusqu'à ce que le dessin soit achevé. Il est essentiel de ne pas oublier que la hauteur de l'œil, au-dessus du papier, fait varier le rapport entre les dimensions de l'objet et celles du dessin, et qu'en conséquence cette hauteur doit rester la même quand on veut dessiner une série d'objets à la chambre claire.

L'objet examiné ayant toujours une certaine épaisseur, l'image ne présente jamais qu'une tranche superficielle de cet objet, celle qui se trouve exactement au foyer par rapport à la vision distincte. Il en résulte que certaines parties ne sont vues que d'une manière diffuse et avec des contours irisés, tandis que les autres apparaissent avec une grande netteté et des contours parfaitement définis. Pour apercevoir toutes les tranches avec la même netteté, il faut avoir incessamment la main sur la vis micrométrique : on éloigne ou on rapproche de l'objectif les différentes couches de l'objet qu'on examine, et on met ainsi successivement au point toutes les parties que l'on veut représenter.

Le choix du papier et celui du crayon sont très-importants. Au lieu de papier mécanique, il faut se servir de papier lisse, très-fort et d'un beau grain, tel que le papier dit *de Bristol*. Quant aux crayons, il est assez difficile d'en rencontrer de très-bons. Ceux-ci doivent pouvoir, au besoin, donner des lignes pâles et nettes, ou des lignes noires et fermes, sans s'écraser par leur mollesse, ou rayer le papier par leur dureté. Les meilleurs sont les crayons de *Watson*, puis les crayons *Conté*, *Hardmuth* et *Faber*, et les crayons de *graphite de Sibérie*. Ceux qui servent le plus souvent sont les numéros 3 et 4 : le numéro 1, qui est le plus tendre, ne sert que très-rarement.

La chambre claire de M. Nachet est celle qui offre le plus de commodité dans l'emploi. C'est celle aussi qui montre le mieux la pointe du crayon en même temps que le contour des objets. On rend cet avantage plus sensible encore, en ayant soin que le papier sur lequel on trace l'esquisse soit peu éclairé ; on peut projeter sur lui l'ombre d'un objet, ou encore se servir de papier de Bristol teinté en gris.

Comme les contours que l'on trace sont toujours, quoi qu'on fasse, plus ou moins tremblés, on les affaiblit d'abord au moyen du caoutchouc à effacer; puis on les repasse au crayon, de manière à les rendre plus nets et plus réguliers.

Emploi de la lumière polarisée. — La lumière polarisée, substituée à la lumière naturelle, donne lieu à des phénomènes de coloration très-remarquables, lorsqu'elle traverse certains cristaux, certaines lames minces, ou même certains tissus organiques ou organisés placés au foyer de l'objectif du microscope. On parvient ainsi, dans beaucoup de cas, à reconnaître des substances que l'observation, faite dans les conditions ordinaires, ne distinguerait pas suffisamment.

Pour appliquer au microscope l'emploi de la lumière polarisée, il suffit d'adapter à l'instrument un polariseur et un analyseur. La figure 201 représente une des dispositions le plus ordinairement adoptées :

1° En P se trouve un polariseur constitué par un prisme de nickol ou par un spath biréfringent. Il est placé immédiatement au-dessus de la platine, entre le miroir concave et le porte-objet ;

de sorte que la lumière ne peut arriver au diaphragme et pénétrer dans le tube du microscope qu'après avoir traversé ce prisme et s'y être polarisée. Le petit objet, situé en C, ne reçoit lui-même d'autre lumière que celle qui lui est transmise par le prisme P, de façon que la lumière qui l'éclaire est également et exclusivement de la lumière polarisée.

2° En A se trouve un analyseur constitué, comme le polariseur, par un prisme de nickol ou par un prisme de spath biréfringent. Il est fixé dans l'intérieur même du microscope, immédiatement

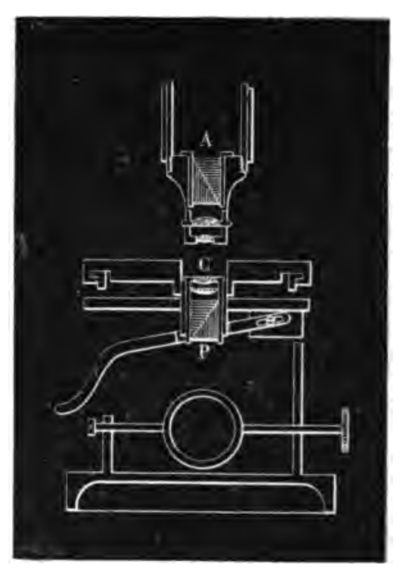


FIG. 201. — Disposition particulière pour l'emploi de la lumière polarisée dans les observations microscopiques.

au-dessus des lentilles objectives, de sorte que, lorsqu'on fait tourner le tube du microscope autour de son axe vertical, on donne à la section principale du prisme A toutes les positions possibles par rapport à la section principale du prisme P.

Supposons, d'abord, que rien ne soit interposé entre le polariseur P et l'analyseur A : l'œil, appliqué sur l'oculaire, aperçoit ordinairement deux images de l'ouverture circulaire C. L'éclat relatif de ces deux images varie à mesure qu'on fait tourner le tube du microscope autour de son axe ; et les deux images se réduisent

même à une seule, toutes les fois que, par la rotation de l'analyseur, les deux sections principales deviennent parallèles ou perpendiculaires entre elles.

Veut-on maintenant reconnaître si une substance est douée ou dépourvue d'action sur la lumière polarisée : on commence par cacher, à l'aide d'un diaphragme, une des deux images circulaires formées par le prisme A ; on fait ensuite tourner le tube du microscope jusqu'à éteindre l'autre image et rendre ainsi complétement obscur le champ de l'observation. Plaçant alors sur le porte-objet la substance à étudier, et observant de nouveau, on peut constater l'un des deux résultats suivants :

1° Ou bien le champ du microscope reste complétement obscur, et la conséquence qu'on en peut tirer est que la substance n'a exercé aucune action sur la lumière, soit pour la dépolariser, soit pour modifier le plan de sa polarisation ;

2° Ou bien le champ du microscope s'est illuminé dans toute la partie occupée par la substance ; et la conclusion qui en découle est que la substance agit réellement sur la lumière polarisée, soit pour la ramener à l'état naturel, si les teintes sont blanches, soit pour modifier le plan de sa polarisation, si les teintes sont colorées.

Quand on étudie à ce point de vue les divers corpuscules que nous offre la nature organique ou organisée, on en trouve un certain nombre qui, dépourvus par eux-mêmes d'action rotatoire moléculaire, agissent cependant sur la lumière polarisée, en raison de leur structure intime, que cette structure soit, d'ailleurs, lamelleuse, fibrillaire ou striée. Le plus bel exemple que l'on puisse citer d'une polarisation lamellaire est celui qui a été signalé par Biot, et qui se rapporte aux grains de fécule. En étudiant avec beaucoup d'attention le phénomène, qui est surtout marqué dans les fécules des légumineuses, Biot a reconnu qu'il était dû tout entier à l'arrangement des tissus organiques, au mode de juxtaposition des parties composantes, à la forme des surfaces ; mais que la constitution chimique ou moléculaire n'entrait pour rien dans l'action manifeste exercée par les grains de fécule.

Nous avons dit que les différents corps, observés au microscope à l'aide de la lumière polarisée, se partageaient en corps *actifs* ou *inactifs*, suivant qu'ils illuminaient le champ ou qu'ils le

maintenaient obscur. Les grains de fécule ont encore ce singulier caractère de présenter simultanément les deux phénomènes. Lorsqu'on les observe dans les conditions qui viennent d'être indiquées, on voit que chacun d'eux est sillonné par deux méridiens obscurs se coupant à angle droit, de manière à former une croix noire; tandis que les segments compris entre ces méridiens s'illuminent d'un vif éclat, en prenant les teintes les plus belles et les plus variées. Il est évident, d'après cela, que les méridiens obscurs correspondent à des parties qui sont sans action sur la lumière polarisée; tandis que les segments intermédiaires représentent des parties qui agissent avec une énergie différente, mais certaine, pour modifier le plan de polarisation du rayon lumineux.

Applications du microscope. — Le microscope est un des instruments les plus précieux que le pharmacien puisse employer dans l'exercice de sa profession. C'est à son aide qu'il reconnaît la structure anatomique des différents tissus végétaux et animaux; qu'il constate la nature des taches de sang; qu'il distingue les différentes espèces de fécules, et les falsifications malheureusement trop fréquentes dont elles sont l'objet. C'est encore par l'examen microscopique qu'il découvre des myriades d'animaux dans le vinaigre, dans la pâte de farine, dans les fruits secs...

Pour donner une idée de l'importance qui s'attache à l'emploi du microscope, nous allons décrire avec quelques détails l'observation microscopique des taches de sang et des grains de fécule.

I. *Examen microscopique du sang.*

L'étude microscopique du sang est nécessaire dans un grand nombre de circonstances où les indications fournies par la chimie seraient complétement insuffisantes pour en révéler la nature.

Le globule sanguin est l'élément caractéristique du sang. On l'y rencontre toujours, mais avec une forme et des dimensions qui varient selon les espèces animales d'où il provient. Le microscope, en donnant le moyen de voir les globules et d'en préciser les caractères, fournit donc un renseignement des plus précieux, non seulement sur la nature, mais aussi sur l'origine du liquide soumis à l'observation.

Mode d'observation. — Lorsqu'on veut observer au microscope le sang d'un vertébré, on pique une partie quelconque de la peau de l'animal au moyen d'une aiguille : il en sort une goutte de sang que l'on dépose sur la lame porte-objet, et que l'on recouvre immédiatement avec un verre mince. On observe ensuite dans les conditions les plus favorables, sous un grossissement de 300 diamètres au moins, et mieux de 450 à 550 diamètres, si l'observation porte sur le sang d'un mammifère ou d'un oiseau.

Quand le sang est normal, on peut apercevoir et distinguer nettement : 1° des *globules rouges* en très-grand nombre, dont la

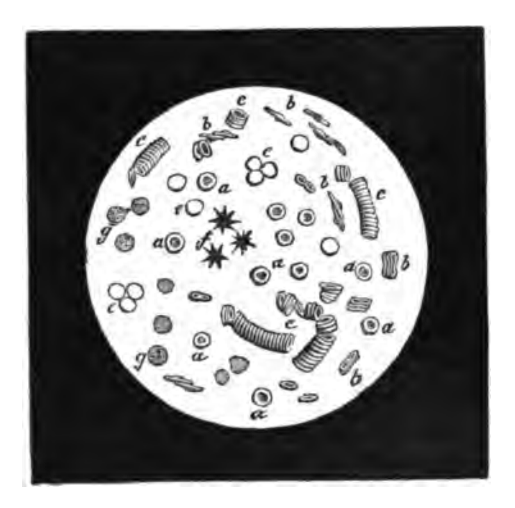


FIG. 202. — Sang humain, vu au microscope.

forme et le diamètre se montrent invariables, au moins quand il s'agit de la même espèce animale (*hématies*) ; 2° des *globules blancs*, semblables aux premiers quant à la forme et au diamètre (*leucocytes*) ; 3° des *corpuscules* variables en nombre et en dimension (*graisse, pigment*); 4° des éléments qui n'existent pas physiologiquement sous forme figurée, mais qui apparaissent peu de temps après que le sang est sorti des vaisseaux où il était contenu (*fibrine*).

Globules rouges. — Dans le sang humain, les globules rouges se présentent sous l'apparence de disques circulaires, biconcaves, ayant un diamètre de 0^{mm} 007 à 0^{mm} 008, qui ne varie que dans

des limites presque inappréciables. La figure 202 les représente vus de face en *a*, *a*, *a*, et de profil en *b*, *b*, *b*. Leur épaisseur est de $0^{mm},001$. La concavité des deux faces est surtout accentuée dans les globules pénétrés d'oxygène, c'est-à-dire dans le sang artériel ; tandis qu'elle tend à s'effacer dans les globules du sang veineux. Ces éléments s'altèrent très-facilement : la moindre évaporation, telle que celle qui se produit pendant qu'on dispose la goutte de sang entre les deux plaques de verre, suffit pour altérer leur forme et leur donner l'aspect crénelé représenté en *f*.

Les alcalis et les chlorures alcalins ramollissent les globules et les rendent diffluents. Les sels de soude, et particulièrement le sulfate, les conservent intacts, ou du moins ils n'y déterminent qu'un gonflement léger. L'eau pure a la propriété singulière de les

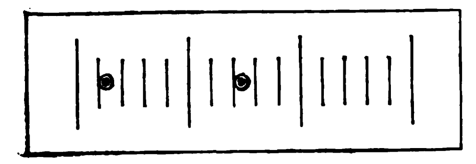


FIG. 203. — Globules de sang humain, observés sur un micromètre en centièmes de millimètre.

déformer, de les rendre sphériques sans changer leur diamètre, et de les décolorer en prenant une teinte jaune. Les globules rouges, ainsi déformés et décolorés par l'eau, sont représentés en *e*, *e*, *e*. Il faut donc se garder de diluer le sang avec de l'eau pure, lorsqu'on veut écarter les globules rouges en vue de rendre leur apparence plus distincte (1). L'acide acétique dissout les globules plus rapidement encore que l'eau pure.

Lorsque les globules rouges du sang se déposent librement dans le sérum, ils se groupent entre eux, de manière à former de petites piles dont on voit plusieurs spécimens en *c*, *c*, *c*. On peut observer ce phénomène dans une goutte de sang placée entre deux lames de verre, avec une certaine quantité de sérum.

(1) Pour diluer le sang et écarter les éléments trop nombreux qu'il renferme, on peut employer avec avantage du *sérum sanguin* privé de ses globules par la coagulation de la fibrine. Le blanc d'œuf, délayé dans cinq à dix fois son volume d'eau contenant 4 centièmes de chlorure de sodium, forme une sorte de sérum artificiel qui n'attaque pas les éléments anatomiques comme l'eau pure, et qui permet de les observer dans leur état normal.

La figure 203 montre deux globules rouges de sang humain, observés au microscope, sur un micromètre en centièmes de millimètre, et on voit qu'ils occupent environ les 7 dixièmes d'une division, ce qui correspond à 7 millièmes de millimètre.

Dans le sang de grenouille (fig. 204) les globules sont elliptiques, et ont un diamètre qui atteint 22 millièmes de millimètre dans le sens de la longueur, et 13 millièmes de millimètre dans le sens de la largeur.

Les globules rouges du sang des vertébrés sont constitués, comme on sait, par une substance albuminoïde, désignée sous le nom de *globuline*, laquelle est imprégnée d'*hémoglobine* qui forme à elle seule près des $\frac{9}{10}$ du poids des principes fixes ; et ces principes fixes sont associés, dans les globules, à une quantité

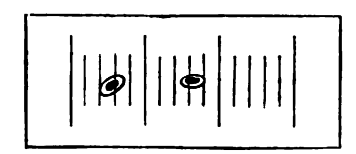


Fig. 204. — Globules de sang de grenouille, observés au microscope sur un micromètre qui en donne la mesure.

d'eau qui s'élève au double et au triple de leur poids total. L'hémoglobine, lorsqu'elle s'altère, se dédouble en albumine et en une matière colorante qu'on appelle *hématine*. La combinaison de cette hématine avec l'acide acétique possède la propriété de cristalliser. Les cristaux, qui appartiennent au système rhombique, sont très-nets et peuvent être observés très-facilement avec un grossissement de 300 diamètres.

Globules blancs. — Les globules blancs *g*, *g* (fig. 202) sont sphériques et à contours très-nets. Leur diamètre est, en moyenne, de $0^{mm}008$, et ne varie guère qu'entre $0^{mm},006$ et $0^{mm},009$. Observés dans un véhicule neutre, ils présentent un aspect granuleux et une coloration d'un blanc d'argent caractéristique. L'addition d'eau y fait apparaître un noyau de forme irrégulière, parfois double ou multiple ; l'addition d'acide acétique rend ces détails plus visibles encore. Les globules blancs ne sont nullement caractéristiques du sang.

Il est assez difficile d'évaluer la proportion numérique comparée des globules rouges et des globules blancs, ces deux éléments tendant à se séparer dès que le sang est sorti de la veine. On estime, cependant, que dans le sang normal il y a environ 350 globules rouges contre 1 seul globule blanc. Ce rapport, qui varie peu dans le sang physiologique, se modifie, au contraire, d'une manière considérable dans certains états pathologiques, où le nombre des globules blancs devient tel, que l'affection qui les détermine est désignée précisément sous le nom de *Leucocytose* ou de *Leucocythémie*.

Globules de graisse. — Ces globules viennent en grande partie du chyle, où ils sont versés en abondance pendant tout le temps de la digestion. Parfois ils sont en quantité si considérable, que le sérum prend une apparence laiteuse (*sang blanc*). Ces globules graisseux se reconnaissent aisément à leur forme. sphérique, à

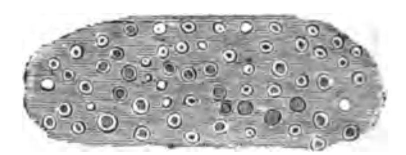


FIG. 205 — Globules de sang, vus au microscope dans un réseau de fibrine coagulée.

leur coloration légèrement jaunâtre, à leur grande réfringence, et à leur solubilité dans l'éther.

Globules de pigment. — Ces petits corpuscules, peu abondants dans le sang normal, sont d'un rouge sombre, presque noirâtre ; ils se font remarquer par leur résistance aux réactifs. Ainsi l'eau et l'acide acétique, qui dissolvent les globules rouges, laissent intacts les corpuscules de pigment, ou ne les dissolvent que longtemps après les autres éléments.

Fibrine. — La fibrine, examinée au microscope avec un grossissement de 250 diamètres, présente un lacis très-fin de fibrilles entrecroisées et anastomosées. Quand les globules ont eu le temps de se précipiter au fond du vase pendant la coagulation de la fibrine, celle-ci est pure et isolée ; dans le cas contraire, on trouve les globules irrégulièrement emprisonnés et enserrés dans ses mailles (fig. 205). Lorsqu'on observe une goutte de sang un peu

volumineuse, fraîchement extraite par une piqûre, et placée sur le porte-objet (*sans couvre-objet*) on peut constater, outre l'empilement des globules dont nous avons déjà parlé, la coagulation spontanée de la fibrine. Elle se produit au bout de 10 à 20 minutes, sous la forme de minces filaments incolores qui traversent le champ du microscope.

La réaction caractéristique de la fibrine s'obtient avec l'acide acétique : cet acide gonfle la fibrine, lui donne un aspect homogène et gélatineux, et finit par la dissoudre complétement. Le mucus, dans la même condition, se concrète de plus en plus. Les alcalis dissolvent complétement la fibrine, mais ils dissolvent aussi la mucine du mucus.

L'observation microscopique du sang présente un grand intérêt au point de vue de la médecine légale. Elle a aussi une très-grande importance au point de vue de la pathologie médicale; car elle permet de découvrir dans le sang des malades, soit une altération des éléments normaux, soit une augmentation numérique de quelques-uns de ces éléments, soit enfin des éléments nouveaux.

Nous verrons, en parlant du spectroscope, qu'on a, dans les bandes d'absorption auxquelles le sang donne lieu, un caractère nouveau et très-important sur les propriétés optiques que ce liquide possède, suivant les circonstances variables où on l'examine.

II. *Examen microscopique des farines et des fécules.*

Pour déterminer au microscope la forme et la dimension des grains de fécule, on commence par délayer quelques-uns de ces grains dans de l'eau distillée. Après avoir bien agité la dilution, on en dépose une goutte sur le porte-objet que l'on recouvre ensuite avec la lame mince, en ayant soin qu'aucune portion d'air ne reste interposée.

Farine de blé. — Si l'observation porte sur la farine de blé, on distingue aisément trois choses : 1° *l'amidon ;* 2° *le gluten ;* 3° une quantité variable de *pellicules de son.*

L'amidon de la farine de blé (fig. 206) se présente sous forme de granules ovoïdes dans lesquels le hile et les couches concentriques sont à peine perceptibles. Si l'on touche ces granules avec une

solution de potasse caustique à 1,85 pour 100, ils résistent et changent à peine de volume.

Pour mettre en évidence le gluten, il suffit de faire glisser, alternativement et en sens opposé, la lame mince sur le porte-objet. Le gluten apparaît alors sous la forme de filaments striés, élastiques, irréguliers, entourant des grains d'amidon que l'iode bleuit tandis qu'il jaunit le gluten.

Quant aux pellicules de son, elles proviennent de la rupture du péricarpe auquel adhèrent les deux enveloppes du grain avec les grandes cellules externes du périsperme sans fécule, et quelques



Fig. 206. — Farine de blé, vue au microscope.

cellules placées au-dessous, renfermant des globules d'amidon. Le gluten et l'amidon sont surtout dans les cellules venant au-dessous de celles-ci.

La *fécule de pomme de terre* (fig. 207) est en grains ovoïdes comme la farine de blé ; mais ces grains ont un volume plus considérable ; le hile et les couches concentriques qui l'entourent sont beaucoup plus marqués. Si l'on observe au microscope un mélange de farine de blé et de fécule de pomme de terre, il suffit de le toucher avec la solution de potasse caustique à 1,85 pour 100 pour constater une différence essentielle. Ainsi que nous l'avons dit, les grains de farine de blé résistent et changent à peine

de volume ; les grains de fécule de pomme de terre se gonflent

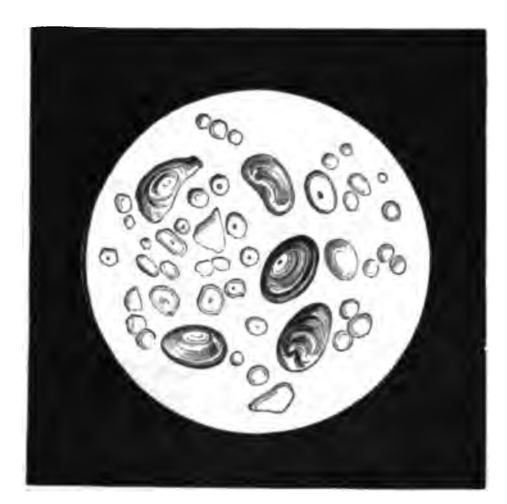


Fig. 207. — Fécule de pomme de terre, vue au microscope.

au contraire, et deviennent quatre à cinq fois plus gros (fig. 208).



Fig. 208. — Fécule de pomme de terre, préalablement traitée par une solution de potasse caustique à 1,85 pour 100.

L'addition de *farines de céréales* à la farine de blé est la fraude la plus difficile à découvrir au microscope. Cependant celles de

riz et de *maïs* se reconnaissent facilement, l'amidon de ces deux céréales étant en granules polyédriques qui n'atteignent jamais le volume des grains de farine de blé.

La *farine de châtaigne* est en granules qui ont souvent la forme de pepins de raisin, et dont le diamètre excède rarement 0mm,020.

Les grains de *fécule de sagou* présentent une disposition particulière : ils sont ovoïdes, et sur un point de leur surface courbe se trouve une très-large facette, par laquelle chaque grain était soudé à un grain semblable. On remarque, en outre, au moins

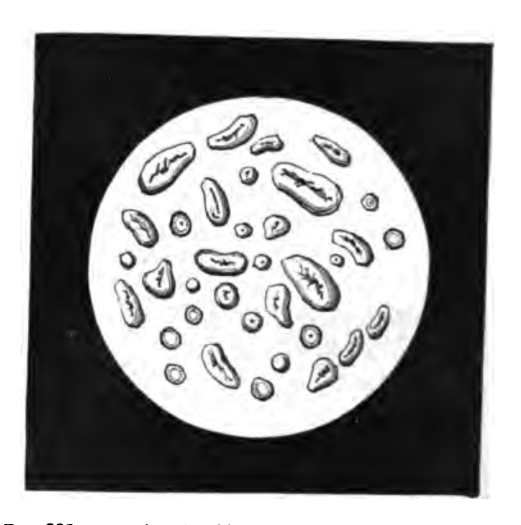


FIG. 209. — Farine des légumineuses, vue au microscope

dans quelques-uns de ces grains, qu'il existe une cavité intérieure au point où correspond le hile. Le diamètre est compris entre 0mm,030 et 0mm,080.

Le *tapioca* présente dans les grains de sa fécule, la disposition en facettes qui se remarque dans le sagou. Mais le diamètre de ces grains est plus petit et compris entre 0mm,010 et 0mm,040.

Les farines des légumineuses (fig. 209) sont formées de grains symétriques et se rapprochent, par l'apparence, des grains de café, dont la face plane serait un peu bombée. Le hile est très-marqué, et correspond dans les jeunes grains, à un bourrelet

ou à un enfoncement. Ce hile devient lumineux ou foncé, quand on élève ou qu'on abaisse le microscope, à cause de la réfringence de la substance qui le forme.

Pour tout ce qui concerne les caractères microscopiques des diverses espèces de fécules, on pourra consulter avec fruit l'excellent ouvrage de M. Coulier, intitulé : *Manuel du microscope.*

QUATRIÈME SECTION

APPLICATIONS DE LA LUMIÈRE POLARISÉE

On dit que la lumière est *polarisée* (1) lorsqu'elle a éprouvé, dans sa nature intime, une modification particulière, par suite de laquelle elle est devenue incapable de se réfléchir ou de se réfracter dans certaines conditions. Les causes qui polarisent ainsi la lumière sont nombreuses; nous citerons seulement les deux suivantes :

1° Quand un rayon de lumière naturelle tombe sur une lame de verre sous un angle de 35° 25′ avec la surface, ou, ce qui est la même chose, de 54° 35′ avec la normale, il est *polarisé* par le seul fait de sa réflexion. On reconnaît qu'il a subi cette modification à ce que s'il vient à tomber, sous la même incidence, sur une seconde lame de verre pareille à la première, il s'y réfléchit ou s'y éteint, suivant que les deux plans de réflexion sont parallèles ou perpendiculaires entre eux. Dans les positions intermédiaires, l'éclat du rayon réfléchi est variable, et d'autant plus grand que les deux plans approchent davantage du parallélisme.

2° Quand un rayon de lumière naturelle traverse un rhomboïde de spath d'Islande, il se bifurque dans l'intérieur du cristal, et donne naissance à deux rayons émergents qui tous les deux sont *polarisés*. On le reconnaît à l'éclat variable qu'ils présentent lorsqu'on les fait tomber sur une lame de verre, sous un angle de 35° 25′, et qu'on modifie successivement le plan de leur réflexion, sans changer l'angle de leur incidence. On peut le reconnaître encore, comme nous le verrons par la suite, en faisant passer les deux rayons à travers un second spath qui les arrête ou les transmet avec des intensités différentes et complémentaires. L'éclat re-

(1) Le mot de *polarisation* vient de ce que, dans la théorie de l'émission, on considère les molécules lumineuses comme prenant toutes des pôles, et s'orientant toutes dans la même direction.

latif de chacun d'eux varie selon la position que présente le second spath par rapport au premier.

Diverses parties d'un cristal biréfringent. Spath d'Islande. — L'emploi fréquent que l'on fait des cristaux biréfringents dans les appareils de polarisation nous engage à rappeler ici les diverses parties qui les composent. Nous parlerons en particulier du spath d'Islande qui est le plus important à connaître.

Le spath d'Islande (fig. 210) cristallise en rhomboïdes, dont les angles obtus sont de 105° 5′ et les angles aigus de 74° 55′. On distingue surtout l'axe optique et la section principale.

Axe optique. — Quoique le spath d'Islande présente au plus haut degré le phénomène de la double réfraction, il y a une direction suivant laquelle la réfraction est simple : c'est la direction de l'axe optique. On désigne sous le nom d'axe optique la ligne qui

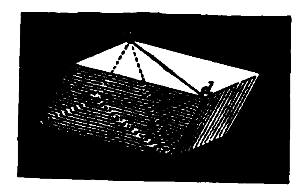


Fig. 210. — Rhomboïde de spath d'Islande.

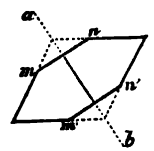


Fig. 211. — Spath d'Islande, taillé perpendiculairement à l'axe.

joint les deux angles trièdres obtus du rhomboïde de spath. Elle est représentée par la ligne *ab* dans la figure, et elle offre ce caractère que tout est symétrique autour d'elle. Supposons qu'on taille le cristal à ses deux extrémités suivant un plan perpendiculaire à cette ligne, on aura un rhomboïde tronqué (fig. 211) taillé perpendiculairement à l'axe, dans lequel les faces de troncature *m n*, *m′ n′*, seront nécessairement parallèles. Or, si on suppose un rayon tombant perpendiculairement sur la face *mn*, il pénétrera suivant l'axe optique *ab*, ou suivant une direction parallèle à cet axe, et n'éprouvera pas de bifurcation. Dans cette condition, la double réfraction sera annulée ; la réfraction sera simple.

Section principale. — Par section principale d'un spath, on entend la section ou le plan qui comprend l'axe optique *ab*, et qui est perpendiculaire à la face du cristal par laquelle la lumière

entre. Dans le rhomboèdre de la figure 210, la section principale est représentée par le plan *adcb ;* dans le rhomboïde tronqué de la figure 211, il y a, en réalité, autant de sections principales que l'on peut concevoir de plans normaux à la face *mn*.

Rayon ordinaire. Rayon extraordinaire. — Quand le rayon incident ne pénètre pas suivant l'axe optique du cristal biréfringent, la réfraction est double, c'est-à-dire qu'il y a deux rayons réfractés : l'un qui suit les lois de Descartes et qu'on appelle *rayon ordinaire ;* l'autre qui n'est pas soumis à ces lois, et qu'on appelle *rayon extraordinaire*. Ces deux rayons ont des indices différents : dans certains cristaux, tels que le spath d'Islande, la tourmaline, c'est le rayon ordinaire qui a l'indice le plus fort ; dans d'autres, tels que le quartz, c'est le rayon extraordinaire qui est le plus fortement dévié.

Polariseurs. Analyseurs. — On donne le nom de polariseurs aux appareils qui servent à polariser la lumière, et on appelle analyseurs ceux qui permettent de reconnaître les modifications qu'elle éprouve dans le plan de sa polarisation. Ce sont, en général, les mêmes appareils que l'on emploie pour ce double objet.

Un rhomboïde de spath, par exemple, peut servir à la fois de polariseur ou d'analyseur, suivant la position qu'on lui donne dans le tube de l'appareil d'optique. Mais il est nécessaire de séparer les deux rayons réfractés, et on trouve rarement des fragments de spath assez épais et assez purs pour opérer cette séparation d'une manière complète. On y remédie en donnant au rhomboïde la forme d'un prisme. Le spath, employé soit comme polariseur, soit comme analyseur, présente deux dispositions distinctes :

1° *Prisme biréfringent.* — On taille un fragment de spath sous la forme d'un prisme triangulaire, en ayant soin que les arêtes de ce prisme soient parallèles à l'axe optique du cristal, et on accole à l'une des faces un prisme de verre d'un angle tel, qu'en réfractant la lumière en sens contraire du spath il détruise à peu près complétement l'effet de la dispersion. On a alors un système biréfringent *dcba* (fig. 212) que l'on peut enchâsser dans une monture métallique, noircie intérieurement. Dans un pareil système, les deux rayons émergents sont séparés et achromatisés, tout en con-

servant la polarisation qu'ils ont acquise dans leur passage à travers le spath.

Si l'on fait tomber normalement un rayon de lumière naturelle IO sur la face *d b* du prisme de verre A, il pénètre sans déviation jusqu'à la face *d a*, où il rencontre le prisme de spath S. Là, il se subdivise en donnant un rayon ordinaire *roo'*, et un rayon extraordinaire *ree'*. Ces rayons sont tous deux polarisés, comme nous l'avons dit, mais dans des plans rectangulaires. A l'aide d'un diaphragme, on intercepte le rayon *re*, et l'on ne conserve que le rayon *ro* qui est polarisé dans le plan de la section principale, c'est-à-dire dans un plan perpendiculaire à la face d'incidence et parallèle aux arêtes du prisme.

Un appareil semblable, fixé à l'extrémité d'un tube de cuivre,

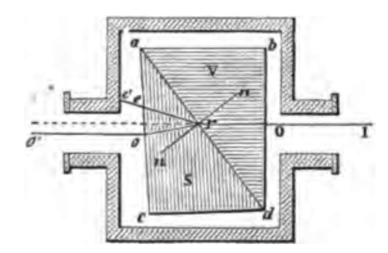


Fig. 212. — Prisme de spath achromatisé dans sa monture.

dans l'axe duquel on a dirigé le rayon *ro*, présente tous les caractères d'un véritable analyseur. En effet, si l'on tourne le tube sur lui-même autour de son axe, on trouve, pendant une révolution complète, quatre positions rectangulaires pour lesquelles on n'aperçoit qu'une seule image. L'image ordinaire disparaît toutes les fois que le plan de polarisation coïncide avec la section principale. Dans toutes les autres positions que prend le prisme biréfringent, l'intensité relative des images varie. Il est donc facile de déterminer la direction du plan de polarisation dans le rayon observé, puisqu'il suffit de chercher la position de la section principale du prisme, pour laquelle le faisceau incident étant normal, l'image extraordinaire se trouve complétement éteinte.

2° *Prisme de Nickol.* — On appelle ainsi un prisme de spath auquel on a donné une disposition spéciale qui le rend extrêmement précieux, soit comme polariseur, soit comme analyseur. Le

prisme de Nickol offre, en effet, le double avantage de polariser complétement la lumière, et de ne transmettre qu'un seul rayon polarisé dans la direction de son axe.

On prend un rhomboïde de spath ayant 20 à 30 millimètres de longueur sur une largeur de 8 à 9 millimètres; on le scie en deux suivant un plan perpendiculaire à la section principale, et on réunit ensuite les deux moitiés en plaçant entre elles une couche mince de baume de Canada. L'indice de réfraction de cette substance étant intermédiaire entre l'indice ordinaire et l'indice extraordinaire du spath, il arrive qu'à partir d'une certaine incidence le rayon ordinaire éprouve la réflexion totale, alors que le rayon extraordinaire est librement et complétement transmis. On donne à la coupe faite dans le cristal une direction telle que cette condition se trouve remplie par les rayons qui tombent sous des

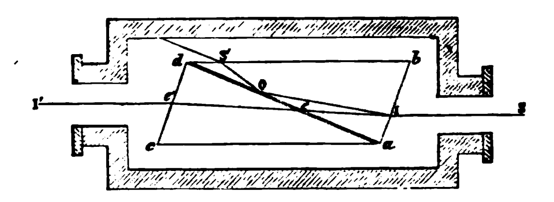


FIG. 213. — Prisme de Nickol dans sa monture.

incidences voisines de la normale, et l'on noircit les faces latérales pour éviter les réflexions intérieures.

La figure 213 montre la marche des rayons, ordinaire et extraordinaire, dans le prisme de Nickol. Celui-ci est représenté dans sa monture en *d b c a*, et c'est suivant sa diagonale *d a* que les deux moitiés ont été réunies à l'aide du baume de Canada. Soit un rayon de lumière naturelle S I, tombant sur la face *b a* sous une incidence voisine de l'incidence normale : il se bifurque et donne naissance à deux rayons I O et I *e*. Le premier, qui est le rayon ordinaire, éprouve la réflexion totale en O, émerge du spath en S', et va se perdre dans la face noircie de la monture. Le second, qui est le rayon extraordinaire, continue sa route en traversant la seconde moitié du Nickol, et donne un rayon émergent *e'* I' parallèle à S I. La position du plan de polarisation de *e'* I' est celle

que prend la section principale de l'analyseur, quand le rayon e' I' présente son minimum d'intensité.

Foucault a modifié d'une façon très-heureuse le prisme de Nickol, en remplaçant la couche de baume de Canada par une simple lame d'air. La valeur de l'angle d'incidence pour laquelle le phénomène de la réflexion totale se produit est moindre quand les rayons arrivent sur une lame d'air que lorsqu'ils tombent sur une couche de baume de Canada, ce qui permet de diminuer la longueur du prisme par rapport à sa largeur. Il est ainsi plus facile d'obtenir des appareils propres à polariser de larges faisceaux de lumière naturelle ; mais les incidences sous lesquelles la réflexion du rayon ordinaire est totale sont resserrées entre des limites beaucoup plus étroites que lorsqu'on conserve la couche de baume de Canada, interposée entre les deux prismes.

Action de certaines substances sur la lumière polarisée. — Un grand nombre de substances, appartenant surtout au règne organique, telles que les *sucres*, les *huiles volatiles*, les *alcaloïdes* (1), possèdent la propriété, quand elles sont traversées par un rayon de lumière polarisée dans un certain plan, de modifier la direction de ce plan, en le faisant tourner soit à droite, soit à gauche, d'une quantité qui varie selon la nature de la substance examinée. Le sens et l'énergie de la déviation produite constituent, pour le pharmacien, un des meilleurs moyens d'analyse dont il puisse disposer.

La quatrième section du chapitre IV comprendra cinq manipulations distinctes, basées toutes sur l'emploi et les applications pratiques de la lumière polarisée :

La première aura pour objet la mesure du pouvoir rotatoire des substances actives ;

Les quatre autres porteront sur la recherche de la matière sucrée : 1° dans une solution simple de sucre de canne ; 2° dans la mélasse et dans l'urine des diabétiques ; 3° dans le miel ; 4° dans le lait.

(1) Pendant longtemps le *quartz* ou *cristal de roche* a été considéré comme la seule substance inorganique jouissant du pouvoir rotatoire. Mais, dans ces derniers temps, le même caractère a été retrouvé avec une énergie différente, il est vrai, dans d'autres sels minéraux, tels que le chlorate et le bromate de soude, l'acétate d'urane et de soude (Marbach, 1854), et le cinabre (Des Cloiseaux, 1857).

TRENTE-CINQUIÈME MANIPULATION.

Déterminer le pouvoir rotatoire d'une substance active, telle que le sucre de canne, le sucre interverti, le sulfate de quinine, le sulfate de cinchonine. Donner également le pouvoir dispersif de ces mêmes substances.

On appelle *pouvoir rotatoire* d'une substance active la déviation qu'elle imprime au plan de polarisation de la lumière lorsqu'elle agit sous l'épaisseur de 1 décimètre, et lorsque sa densité est ramenée à l'unité par une modification convenable de la distance de ses molécules.

Il suit de là que si l'on représente ce pouvoir rotatoire par $[\alpha]$, sa valeur peut être exprimée par la formule très-simple $[\alpha] = \frac{a}{\lambda\delta}$, a étant la déviation angulaire que la substance active fait éprouver au plan du rayon polarisé lorsqu'elle agit sous une épaisseur de λ décimètres et lorsque sa densité est δ. Telle est en effet la formule que l'on peut employer pour les milieux transparents qui se prêtent à une observation directe, tels que les sels cristallisés, les huiles essentielles, les baumes, etc...

Mais s'il s'agit d'une substance solide qui ne puisse être observée qu'à l'état de dissolution, comme les sucres, les gommes, les alcaloïdes, il est nécessaire de tenir compte de l'état particulier où elle se trouve, et la formule qui exprime son pouvoir rotatoire subit alors une légère modification.

Biot a observé que, lorsqu'un rayon de lumière polarisée traverse une substance active en dissolution dans un véhicule inactif, la déviation angulaire qu'il éprouve dans le plan de sa polarisation est proportionnelle au nombre de molécules actives qu'il rencontre sur sa route, quelle que soit d'ailleurs la distance à laquelle ces molécules se trouvent portées par l'action du dissolvant inactif (1).

(1) Cette loi, établie par Biot, suppose que le pouvoir rotatoire est inhérent à la molécule elle-même, et que l'arrangement des particules ne concourt en rien à l'effet produit.

Il résulte toutefois des nombreuses observations faites par ce savant que, même dans le cas où la structure du solide n'a aucune part dans les propriétés optiques dont il jouit, les molécules actives de ce solide sont encore impressionnées par celles du

Faisons dissoudre un poids ε de substance active dans un poids $1 - \varepsilon$ de liquide inactif : si δ est la densité du mélange, le volume total de ce mélange sera $\frac{1}{\delta}$, et la densité x de la substance active amenée à ce volume sera :

$$x = \frac{\varepsilon}{\frac{1}{\delta}} = \varepsilon\delta$$

Si donc on représente par :

δ... la densité de la dissolution ;

ε... la proportion de matière active qu'elle renferme sous l'unité de poids ;

λ... la longueur en décimètres du tube d'observation qui la renferme.

Si α exprime la déviation angulaire que le plan de polarisation éprouve dans les conditions de l'expérience, et $[\alpha]$, celle qu'il éprouverait si δ, ε, et λ étaient ramenés à l'unité, on a nécessairement :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{\lambda\varepsilon\delta}$$

Cette formule ne diffère de la précédente que par ε qui figure au dénominateur comme représentant la proportion de matière active contenue dans 1 gramme de dissolution. Elle oblige également à déterminer la densité δ de cette dissolution ; mais on peut la représenter sous une forme plus simple, qui dispense de cette détermination :

En effet, ε représentant le poids p de substance active contenue dans un poids $P + p$ de dissolution, on peut donner à la formule de Biot l'expression $[\alpha] = \frac{\alpha(P+p)}{\lambda p \delta}$. D'un autre côté, la densité δ de la dissolution est égale à son poids $P + p$ divisé par son volume V. On peut donc substituer à δ son égal $\frac{P+p}{V}$, et en retournant les deux termes de ce rapport, puisque δ est dénominateur dans la formule de Biot, on a :

$$[\alpha] = \frac{\alpha(P+p)V}{\lambda p(P+p)} = \frac{\alpha V}{\lambda p}$$

dissolvant ; de telle sorte que la substance n'aurait pas, à l'état de dissolution, un pouvoir rotatoire absolument semblable à celui qu'elle possède à l'état solide. Mais on a coutume, dans les déterminations ordinaires, de négliger cette influence qui d'ailleurs est toujours très-faible et très-lente à se produire.

Telle est la formule simple qui représente le pouvoir rotatoire des substances actives en dissolution. Ainsi, pourvu qu'on connaisse le poids p de substance active qui contient un volume V de dissolution, on peut se passer à la fois de ϵ et de δ dans la détermination du pouvoir rotatoire $[\alpha]$.

Polarimètre de Biot. — Le polarimètre de Biot représenté en coupe (fig. 214) comprend deux pièces essentielles, un spath polariseur P, que l'on dirige vers la source de lumière L, et un spath analyseur A, que l'on dirige vers l'œil placé en O. Entre ces deux pièces se trouve le tube T contenant le liquide qui doit être soumis à l'observation. Supposons, d'abord, que le tube soit vide.

Lorsque les deux spaths sont placés dans une position telle, que leurs sections principales soient parallèles l'une à l'autre, on

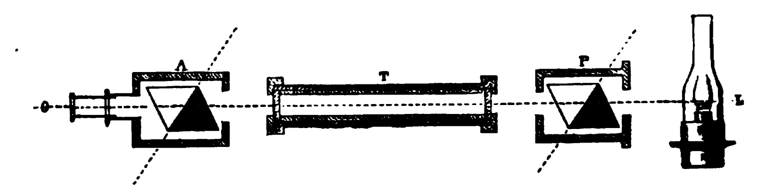


FIG. 214. — Polarimètre de Biot, en coupe

n'aperçoit qu'une seule image de la mire lumineuse : c'est celle que l'on désigne sous le nom d'*image ordinaire*. Mais si, le spath polariseur restant fixe, on fait mouvoir le spath analyseur sur lui-même, et dans un plan perpendiculaire à l'axe de l'appareil, on voit apparaître une seconde image qui tourne symétriquement autour de la première : c'est celle qui porte le nom d'image extraordinaire.

L'éclat de ces deux images est progressivement variable à mesure que l'angle des deux sections devient de plus en plus ouvert. La figure 215 donne une idée nette des changements qui surviennent par le seul fait du mouvement de l'analyseur. A partir de 0° jusqu'à 90°, on voit l'image extraordinaire, c'est-à-dire l'image inférieure, prendre un éclat de plus en plus vif ; tandis que l'image ordinaire ou image supérieure s'affaiblit graduellement et proportionnellement. A 45°, les deux images ont le même éclat. Un phénomène analogue, mais inverse, se produit de 90° à 180° ;

en sorte qu'à toutes les périodes du mouvement les quantités de lumière qui animent les deux images sont inversement proportionnelles et complémentaires l'une de l'autre.

Cela posé, si l'on admet que la lumière qui sort du premier spath est polarisée dans le plan de sa section principale, il devient facile de savoir, à l'aide du second, si ce plan se maintient ou se modifie sous l'action des diverses substances qu'elle traverse; et, dans le cas où il serait réellement dévié, il devient également facile de connaître le sens et l'énergie de cette déviation.

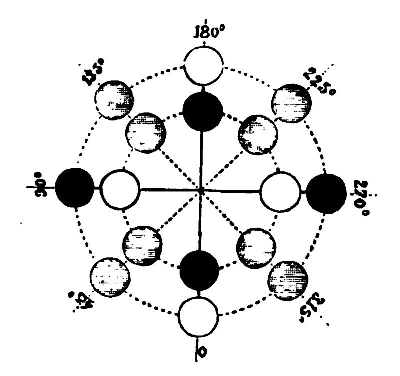


FIG. 215.— Éclat relatif des deux images, ordinaire et extraordinaire.

Tel est le principe du polarimètre de Biot que la figure 216 représente tout monté et tel qu'on l'emploie pour les observations optiques.

Le pied S qui sert de support à l'appareil est creux, et dans son intérieur s'engage une colonne en laiton que l'on peut fixer au point convenable, à l'aide du collier *c* et de la vis V. On peut ainsi amener l'axe de l'appareil dans la direction de la source de lumière, et lui donner d'ailleurs l'inclinaison convenable au moyen de l'écrou *e*; quant aux pièces essentielles dont nous avons parlé, elles sont disposées de manière à rendre praticable la mesure du pouvoir rotatoire qui fait l'objet de la manipulation actuelle.

Le polariseur est en P, et il est fixé dans sa monture de telle sorte, que sa section principale conserve une position invariable. La pièce qui le supporte est mobile et peut se rapprocher ou s'éloigner de l'analyseur à l'aide d'un petit chariot qui peut

glisser sur la règle R. De cette manière, le tube d'observation T, quelle que soit sa longueur, remplit toujours l'intervalle qui sépare ces deux pièces, et aucune lumière étrangère ne peut pénétrer dans le tube oculaire.



Fig. 216. — Polarimètre de Biot, tout monté, vu en perspective.

Le tube d'observation T, que nous représentons à part (fig. 217) est en verre très-épais, et sa longueur variable est comprise entre 10 et 50 centimètres. Il est fermé, à chacune de ses extrémités, par un disque de verre *c*, à faces bien parallèles, s'appliquant

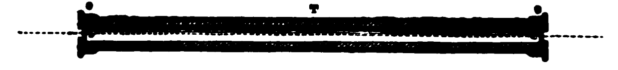


Fig. 217 — Tube d'observation pour le polarimètre de Biot.

exactement sur ses bords rodés avec soin. Le tube est enveloppé d'une gaîne en laiton à l'extrémité de laquelle se visse un couvercle percé *o* qui serre le disque *c* contre l'extrémité du tube.

L'analyseur est situé au milieu du cercle fixe *rr*, dont le plan est perpendiculaire à l'axe de l'appareil. Il est mobile et peut

tourner sur lui-même de quantités angulaires que l'on peut mesurer au moyen de l'alidade *a* qui parcourt les divisions du cercle. On connaît ainsi à tout instant l'angle que font entre elles les deux sections principales du polariseur et de l'analyseur.

Le petit tube *t* au-devant duquel on applique l'œil représente une lunette de Galilée qui permet de mettre l'appareil au point, c'est-à-dire de donner à l'oculaire la position qui convient à la vue spéciale de chaque observateur.

Mode opératoire. — Etant donnée une substance active, telle que le sucre, la gomme, le sulfate de quinine, on en prend un poids *p* que l'on fait dissoudre dans l'eau ou dans tout autre véhicule approprié, de manière à compléter un volume V de dissolution. Celle-ci, après avoir été décolorée, si c'est nécessaire, et filtrée, est introduite dans un tube de longueur connue λ exprimée en décimètres, puis interposée entre le polariseur et l'analyseur du précédent appareil.

Avant l'interposition du tube, l'alidade de l'analyseur étant au 0°, et sa section principale étant dans un plan parallèle à celui de la lumière polarisée, une seule image était visible, l'image ordinaire : elle était blanche, brillante, et présentait le maximum d'éclat. Au moment où la solution active est interposée, deux phénomènes se produisent tout à coup : 1° l'image extraordinaire devient visible, quoique les deux sections soient restées dans le parallélisme ; 2° les deux images, au lieu d'être blanches, sont nuancées de couleurs vives et complémentaires l'une de l'autre. Le premier effet tient à ce que le plan de la lumière polarisée a été dévié par la substance active ; le second, à ce que la déviation a été très-différente pour les divers rayons qui composent la lumière blanche (1).

(1) On se rend facilement compte de ces deux effets. Avant l'interposition de la substance, tous les rayons composant le faisceau de lumière étaient polarisés dans le même plan et devaient, par cela même, produire sur l'œil la sensation qui résulte de leur mélange, c'est-à-dire la sensation de la lumière blanche. Mais le milieu interposé ayant agi différemment sur les différents rayons, et chacun d'eux ayant éprouvé une modification différente dans le plan de sa polarisation, l'uniformité ne peut plus avoir lieu, et les couleurs doivent apparaître comme elles apparaissent lorsque la lumière blanche est décomposée par l'effet du prisme. Il est à remarquer seulement que, dans le cas actuel, une moitié du spectre passant dans l'image ordinaire, et l'autre moitié

On tourne alors l'alidade de l'analyseur jusqu'à éteindre l'image extraordinaire, ou plutôt jusqu'à l'amener à son minimum d'éclat, ce que l'on reconnaît à ce qu'elle présente une teinte gris de lin, dite *teinte sensible* ou *teinte de passage*, tandis que l'image ordinaire présente une teinte jaune très-brillante et très-éclatante (1). Lorsqu'on est arrivé à ce terme, on lit le nombre de degrés parcourus par l'alidade, soit à droite, soit à gauche du 0° (2); on le représente par α, et il exprime la déviation angulaire que le plan de polarisation du rayon jaune a subi sous l'influence de la liqueur active dans les conditions de dilution et de longueur de tube où elle s'est trouvée placée. Le pouvoir rotatoire de la substance active est alors :

$$[\alpha]_j = \frac{\alpha V}{\lambda p} \text{ (3)}.$$

Si au lieu d'opérer avec la lumière blanche on opérait avec une lumière homogène, telle que la lumière rouge, le phénomène de dispersion et de couleurs complémentaires disparaitrait

dans l'image extraordinaire, les deux images doivent toujours être nuancées de couleurs complémentaires, puisqu'à tout instant l'une renferme ce qui manque à l'autre pour reconstituer de la lumière blanche.

(1) Lorsqu'on opère avec un faisceau de lumière blanche, on n'arrive jamais, quelque position que l'on donne à l'analyseur, à éteindre complétement l'image extraordinaire. En effet, les rayons élémentaires se trouvant, après l'interposition du milieu actif, polarisés dans des plans très-différents, la position de l'analyseur qui convient à l'extinction de l'un d'eux n'est pas celle qui convient à l'extinction des autres. Et comme il existe une grande différence dans leur pouvoir dispersif, il arrive que le premier rayon, qui s'est éteint, a déjà reparu quand le second vient à s'éteindre à son tour; tandis que les autres rayons qui n'ont pas cessé d'être lumineux ne s'éteignent que successivement et dans l'ordre de leur pouvoir dispersif, qui est précisément le même que celui de leur réfrangibilité. C'est pour cette raison qu'au lieu de chercher à éteindre l'image extraordinaire, résultat qu'on ne saurait obtenir quand on opère avec la lumière blanche, on cherche seulement à l'amener à son minimum d'éclat, en s'arrêtant au terme où elle a pris la teinte gris de lin que nous avons désignée sous le nom de *teinte sensible*.

(2) La teinte sensible pouvant être obtenue aussi bien quand on tourne l'alidade à gauche que quand on la tourne à droite, il importe de savoir à quel signe on reconnaît que la substance est *dextrogyre* ou *lévogyre*. Or, il ne peut exister aucune incertitude à cet égard, si l'on observe l'ordre dans lequel les couleurs se succèdent, lorsqu'on tourne l'alidade de gauche à droite. Est-ce le rouge qui succède à la teinte sensible, la substance est dextrogyre; est-ce le bleu, elle est lévogyre. D'ailleurs, le degré qui correspond à la teinte sensible étant différent, suivant que celle-ci a été obtenue par la rotation à droite ou par la rotation à gauche, il suffirait de faire une nouvelle observation, en changeant la longueur du tube pour savoir de quel côté est le chiffre exact.

(3) L'indice j, placé à droite de $[\alpha]$, signifie qu'on s'est arrêté au terme où l'image ordinaire est animée par la lumière jaune, soit qu'on ait opéré directement avec une

dans les deux images, et on rentrerait dans le cas normal d'une simple variation dans l'intensité relative des deux lumières rouges. L'extinction absolue de l'image extraordinaire pourrait alors être obtenue très-facilement, et elle marquerait le terme auquel il conviendrait de s'arrêter dans le mouvement de l'alidade pour apprécier la déviation angulaire du plan de polarisation. Il faudrait seulement se rappeler que le pouvoir rotatoire ainsi déterminé se rapporte au rayon rouge. Sa valeur est en général exprimée par les $\frac{23}{30}$ de celle qui appartient au rayon jaune, et que l'on détermine au moyen de la teinte de passage avec la lumière blanche.

Pouvoir dispersif. — Le rapport $\frac{[\alpha]\,r}{[\alpha]\,j}$ est ce qu'on appelle le rapport de dispersion, ou le pouvoir dispersif comparé des deux rayons *jaune* et *rouge*.

Biot a appelé l'attention des physiciens sur l'intérêt qu'il y aurait à déterminer ce rapport pour chaque substance en particulier. Ce serait selon lui un caractère spécifique tout aussi important que celui de l'action rotatoire elle-même. Aussi a-t-il donné en détail le moyen de prendre ces déterminations (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, XXXVI, 405), et de composer des mélanges où le pouvoir dispersif se trouve neutralisé, comme on achromatise deux milieux en les réunissant par leurs pouvoirs dispersifs opposés. Il est vrai que, dans toutes les expériences qu'il a pu faire sur des milieux ne contenant qu'une seule substance active autre que l'acide tartrique, Biot n'a jamais trouvé le rapport de dispersion plus grand que $\frac{24}{30}$ ou plus petit que $\frac{20}{30}$. Mais enfin ces différences ont été observées, et rien ne prouve que dans les substances nouvelles qui seront étudiées par la suite on ne trouvera pas des différences plus grandes encore. Moi-même j'ai eu occasion, dans le cours de mes observations sur le pouvoir rotatoire (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, XL, 273), de rencontrer une matière neutre, la *santonine*, dans laquelle le pouvoir dispersif $\frac{[\alpha]\,r}{[\alpha]\,j}$ s'est trouvé exprimé par $\frac{18}{30}$.

Il y aurait donc un intérêt réel à déterminer ce pouvoir disper-

lamme monochromatique de cette nuance, en tournant l'analyseur jusqu'à l'extinction omplète de l'image extraordinaire, soit qu'on ait opéré avec la lumière blanche, en ournant l'analyseur jusqu'à donner à l'image extraordinaire son minimum d'éclat.

sif toutes les fois que l'on soumet une substance nouvelle à l'observation optique. Cette détermination est d'ailleurs si simple, qu'elle n'exige pour ainsi dire rien de plus que celle du pouvoir rotatoire lui-même. Après avoir déterminé ce pouvoir en faisant usage de lumière blanche et s'arrêtant à la teinte sensible, on interpose un verre rouge au devant de l'oculaire, et on observe de nouveau, en s'arrêtant cette fois à l'extinction de l'image extraordinaire. La première observation donne $[\alpha]j$, et la seconde $[\alpha]r$. Le rapport $\frac{[\alpha]r}{[\alpha]j}$ exprime le pouvoir dispersif qu'il s'agit de connaître.

Pouvoir rotatoire du sucre de canne. — On prend 20 grammes de sucre candi pur et bien sec, et on forme, avec l'eau distillée, 100 centimètres cubes de dissolution que l'on filtre. On introduit cette dissolution dans un tube de 5 décimètres, et on observe la déviation α qu'elle fait éprouver au rayon jaune (1). Le pouvoir rotatoire est alors donné par la formule précédente $[\alpha]j = \frac{\alpha V}{\lambda p}$. On doit trouver $[\alpha]j = +73°,8$.

L'observation faite avec l'interposition d'un verre rouge donnerait pour le même sucre $[\alpha]r = +56°,5$, et les pouvoirs dispersifs des rayons rouge et jaune présenteraient le rapport normal $\frac{56°5}{73.8} = \frac{23}{30}$.

Pouvoir rotatoire du sucre interverti. — Après avoir ajouté à la solution précédente un dixième en volume d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, on soumet le mélange à l'action d'une température de 75° pendant dix minutes. Tout le sucre de canne est changé en sucre interverti. Quand la liqueur est refroidie, on l'introduit dans un tube à polarisation de longueur connue, et on l'observe comme précédemment.

On reconnaît d'abord que son action sur la lumière polarisée est lévogyre, au lieu d'être dextrogyre, car lorsqu'on tourne l'alidade à droite, les couleurs se succèdent dans un ordre opposé à celui qu'elles avaient dans l'observation du sucre de canne. On note le nombre de degrés α, pour lequel la teinte sensible est obtenue.

(1) Conformément à ce que nous avons dit plus haut, cette déviation α correspond au cas où, l'image ordinaire étant jaune et ayant son maximum d'éclat, l'image extraordinaire a, au contraire, son minimum d'intensité, et présente la teinte gris de lin que nous avons désignée sous le nom de *teinte sensible*.

Le pouvoir rotatoire du sucre interverti est alors donné par la formule ordinaire. Il faut se rappeler seulement que V exprime les $\frac{11}{10}$ du volume précédent, et que p exprime le poids du sucre de canne, multiplié par $\frac{180}{171}$.

En supposant que le sucre de canne d'où l'on est parti soit pur et sec, on trouverait pour le sucre interverti un pouvoir rotatoire $[\alpha]j = -26°$ (1).

L'interposition du verre rouge donnerait le pouvoir rotatoire $[\alpha]r = -19°,9$, correspondant au pouvoir dispersif normal $\frac{[\alpha]r}{[\alpha]j} = \frac{23}{30}$.

Pouvoir rotatoire du sulfate de quinine. — $C^{40}H^{24}Az^2O^4,SO^3HO,7HO$.

℞ Sulfate de quinine....................	2 grammes
Acide sulfurique au $\frac{1}{10}$...............	20 gouttes
Eau distillée q. s. pour compléter.....	50 cent. cub.

Faites une solution ; filtrez si cela est nécessaire, et observez dans un tube de 5 décimètres.

Si le sulfate de quinine employé est pur et sec, on doit trouver pour la déviation angulaire :

Dans le cas de la lumière blanche.....	$\alpha = -38°,6$
Dans le cas de la lumière rouge......	$\alpha = -29°,5$

Ces nombres correspondent, pour les deux pouvoirs rotatoires, à $[\alpha]j = -193°$, et à $[\alpha]r = -147°,7$.

Le pouvoir dispersif est alors $\frac{[\alpha]r}{[\alpha]j} = \frac{147,7}{193,0} = \frac{23}{30}$.

Pouvoir rotatoire du sulfate de cinchonine. — $C^{40}H^{24}Az^2O^2,SO^3HO,2HO$.

℞ Sulfate de cinchonine...............	2 grammes
Acide sulfurique au $\frac{1}{10}$..............	20 gouttes
Eau distillée q. s. pour compléter....	50 cent. cub.

(1) Le pouvoir rotatoire du sucre interverti varie avec la température. L'expression $[\alpha]j = -26°$ se rapporte à la température ordinaire de 15°. Mais le pouvoir diminue de 0,37 pour chaque degré thermométrique au-dessus de 15°, et il augmente de la même quantité pour chaque degré au-dessous de la même limite. Nous aurons occasion, dans la manipulation prochaine, de revenir en détail sur ce point, comme sur l'opération même, qui consiste à changer le sucre de canne en sucre interverti.

Faites une solution; filtrez si cela est nécessaire, et observez dans un tube de 5 décimètres.

Si le sulfate de cinchonine employé est pur et sec, on doit trouver pour la déviation angulaire :

Dans le cas de la lumière blanche..... $\alpha = + 51°,9$
Dans le cas de la lumière rouge...... $\alpha = + 39°,8$

Ces nombres correspondent, pour les deux pouvoirs rotatoires, à $[\alpha]j = + 259°,5$, et à $[\alpha]\,r = + 199°$.

Le pouvoir dispersif est alors $\frac{[\alpha]r}{[\alpha]j} = \frac{199,0}{259,5} = \frac{23}{30}$.

L'opposition de sens et d'énergie qui existe entre les propriétés optiques des deux sulfates de cinchonine et de quinine montre que l'observation du pouvoir rotatoire fournit un moyen précieux, non-seulement de constater leur pureté à l'état isolé, mais de déterminer leur proportion relative dans une solution qui les renfermerait tous deux à l'état de mélange.

Application du pouvoir rotatoire à l'analyse quantitative. — La formule $[\alpha]j = \frac{\alpha V}{\lambda p}$ permet de déterminer le pouvoir rotatoire d'une substance active, lorsqu'on connaît le poids p de cette substance, qui se trouve contenu dans un volume V de cette dissolution.

Réciproquement, si l'on observe une dissolution renfermant une substance active dont le pouvoir rotatoire soit connu, il devient facile de connaître le titre de cette dissolution, c'est-à-dire le poids p de substance active qu'elle renferme sous l'unité de volume. On a, en effet, comme conséquence de la formule précédente :

$$p = \frac{\alpha V}{\lambda\,[\alpha]j}$$

formule dans laquelle tout est connu à l'exception de p.

Supposons que la dissolution dont il s'agit soit formée avec le sucre de canne, dont le pouvoir rotatoire est $+ 73°,8$. On remplit un tube de 5 décimètres, et on observe la déviation α qu'elle fait éprouver au plan de polarisation du rayon jaune (*teinte sensible de l'image extraordinaire*). Soit $+ 44°,25$ cette déviation. On a alors pour le poids p de sucre de canne contenu dans 100 centimètres cubes de dissolution

$$p = \frac{\alpha V}{\lambda\,[\alpha]j} = \frac{44,25 \times 100}{5 \times 73,8} = 12 \text{ pour } 100.$$

Toute autre matière que le sucre de canne pourrait être dosée avec la même certitude et la même facilité. Il est à remarquer, toutefois, qu'un pareil procédé suppose une dissolution simple, et qu'il ne saurait s'appliquer au cas où le liquide observé renferme plusieurs substances actives en dissolution.

Modification de l'appareil de Biot. Disposition de M. Cornu. — L'appareil de Biot, si bien établi qu'on le suppose, ne donne jamais des mesures d'une rigoureuse précision, surtout quand le liquide qu'on observe n'est pas absolument dépourvu de couleur. L'évaluation de la teinte sensible comporte alors une incertitude qui peut s'étendre à un et même à deux degrés.

En perfectionnant une disposition due à M. Jelett, professeur à Dublin, M. Cornu (*Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, XII, 345) est parvenu à construire un appareil dans lequel l'erreur se trouve limitée à deux ou trois minutes d'angle.

Cet appareil se compose, comme celui de Biot, d'un polariseur, d'un analyseur et d'un espace intermédiaire dans lequel on place les tubes.

Le polariseur est un prisme de Nickol scié en deux longitudinalement suivant le plan des petites diagonales, et recollé après que chacune des faces de sciage a été usée d'un angle de 2°,30'. Les sections principales des deux moitiés de prisme sont ainsi à 5° l'une de l'autre.

L'analyseur est un nickol ordinaire que l'on fixe sur l'alidade d'un limbe gradué. La lumière employée est une flamme monochromatique fournie par un brûleur de Bunsen au-dessus duquel on suspend une petite corbeille de fils de platine contenant du sel marin fondu. La flamme ainsi produite est d'un jaune pur, très-brillante; elle ne renferme que les rayons correspondant à la raie D du spectre solaire.

On vérifie d'abord la position des sections principales du polariseur. En éclairant l'appareil avec la lumière monochromatique et faisant tourner l'analyseur, on reconnaît que l'extinction n'a pas lieu en même temps pour les deux moitiés du polariseur, et qu'il existe une position intermédiaire pour laquelle elles présentent des intensités égales. Cette position correspond au cas où la section principale de l'analyseur est perpendiculaire au plan bisec-

teur des deux sections principales du polariseur. C'est elle qu'on détermine avec une grande précision, en prenant la moyenne de plusieurs observations successives et notant le degré du limbe auquel elle correspond.

Le point de départ étant ainsi parfaitement établi, on interpose le tube contenant la matière active, et on détermine, par une moyenne de plusieurs observations, de combien de degrés et de fractions de degré il faut tourner l'analyseur soit à droite, soit à gauche, pour arriver au même terme de l'égalité des deux ombres. L'incertitude se trouve, comme précédemment, renfermée dans des limites extrêmement étroites, puisque l'obscurité complète arrive, pour chacune d'elles, à 2 degrés et demi de cette position. On note le chiffre obtenu ; on en retranche celui qui correspond au point de départ, et on a ainsi le pouvoir rotatoire avec une très-grande exactitude.

Les trois figures 218, 219, 220 représentent les modifications

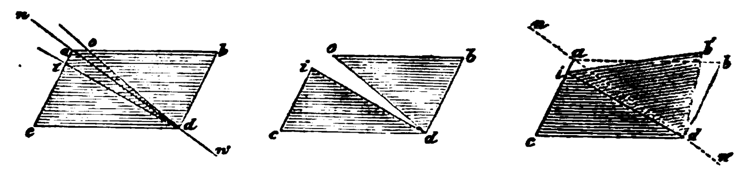


FIG. 218, 219, 220. — Taille qu'on fait subir au prisme de Nickol dans la disposition de Jelett et Cornu (*).

successives qu'éprouve le nickol polariseur par l'opération de la taille.

Dans la figure 218, le cristal a sa périphérie ordinaire *abcd*. La ligne *n n'* représente la projection du plan des petites diagonales. Les segments *ado*, *adi*, indiquent les parties qui doivent être détachées.

La figure 219 montre l'apparence qu'offre le nickol après qu'on a enlevé les deux segments *ado*, *adi*. La périphérie nouvelle est *obdci*, et l'espace *odi* est vide.

Enfin on voit, dans la figure 220, ce que devient le cristal lorsqu'on a rapproché et accolé l'une contre l'autre les deux faces de sciage *do di*. La périphérie est exprimée par *i b' c d*. La ligne ponc-

(*) Fig. 218. Nickol, avant qu'on ait rien enlevé. — Fig. 219. Nickol dont on a détaché un segment. — Fig. 220. Nickol, après qu'on a rapproché et accolé les deux faces de sciage.

tuée *nn'* représente, comme dans la première figure, la projection du plan des petites diagonales du nickol primitif.

Il est évident dès lors, si chaque face de sciage a été usée d'un angle de 2°,30', que les sections principales des deux moitiés du prisme sont maintenant à 5° l'une de l'autre.

Cette disposition d'appareil a déjà produit de très-bons résultats entre les mains d'un grand nombre de chimistes. Elle paraît devoir remplacer le polarimètre ordinaire de Biot. M. Duboscq a surmonté avec beaucoup d'habileté les difficultés assez grandes que présente la taille du polariseur.

Disposition de M. Wild. Polaristrobomètre. — La détermination de la teinte sensible dans l'appareil de Biot exige que l'œil de l'observateur ne soit affecté d'aucune anomalie dans la perception

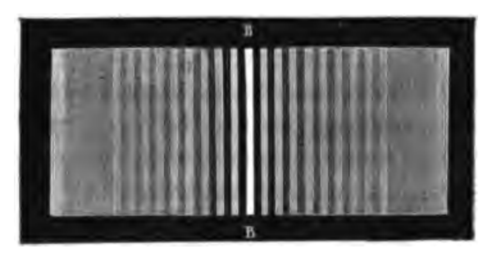


Fig. 221. — Franges d'interférence.

des couleurs. Le polarimètre de M. Wild offre cet avantage que la détermination du pouvoir rotatoire repose, non sur l'appréciation d'une couleur, mais sur la disposition des franges d'interférence et sur leur réapparition.

Deux nickols sont employés dans cet appareil : l'un comme polariseur, l'autre comme analyseur, et on interpose, entre ce dernier et le tube à liquide, un polariscope de Savart (1). On aperçoit alors une série de franges parallèles (fig. 221) qui traversent l'image; mais voici ce que l'observation montre de particulier.

Toutes les fois que les sections principales des deux nickols sont parallèles ou perpendiculaires, les franges manquent dans la

(1) Le polariscope de Savart est formé par la superposition de deux lames épaisses de quartz, taillées un peu obliquement par rapport à l'axe, et croisées à angle droit.

partie centrale de l'image ; elles apparaissent au contraire dès que les deux sections s'éloignent ou se rapprochent, et leur éclat est maximum quand elles sont à 45° l'une de l'autre.

Cela posé, admettons qu'au début d'une expérience les deux nickols aient leurs sections principales perpendiculaires l'une à l'autre : l'image se montre alors comme dépourvue de franges dans la partie centrale. Interposons le liquide actif : les franges reparaissent, et il suffit de tourner l'analyseur pour les éteindre de nouveau. Le nombre de degrés dont il a fallu tourner l'alidade pour arriver à ce résultat mesure la déviation du plan de polarisation.

Quand la déviation surpasse 5° et qu'on emploie la lumière blanche, les franges d'interférence ne peuvent être effacées d'une manière complète ; on se règle alors sur leur minimum d'éclat. Avec une lumière monochromatique on obtient l'extinction complète.

L'appareil de M. Wild ne donne pas des résultats très-sensibles, et la persistance des impressions sur la rétine rend les observations très-difficiles. L'œil se fatigue en regardant ces stries et continue à les voir, lors même qu'elles ont disparu.

Variabilité du pouvoir rotatoire. — La détermination du pouvoir rotatoire des substances actives, au moyen de la formule ordinaire $[\alpha]j = \frac{\alpha V}{lp}$, suppose que ce pouvoir rotatoire possède une valeur fixe et indépendante des conditions particulières dans lesquelles il est obtenu. Il y a pourtant quelques réserves à faire à cet égard.

Biot avait déjà signalé une exception remarquable fournie par l'acide tartrique ; mais la même exception s'est reproduite à l'égard de plusieurs autres substances, telles que le sucre interverti, le camphre, etc.

Tout récemment M. Oudemans (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4e série, XVIII, 251) s'est trouvé conduit à généraliser ces observations. Les nombreuses expériences qu'il a faites montrent que le pouvoir rotatoire des substances actives varie, non-seulement avec la nature du dissolvant, mais encore avec le degré de concentration de la dissolution. Le résultat est surtout manifeste pour la *brucine*, et la différence est telle, que le pouvoir rotatoire

s'est trouvé représenté par — 85° ou par —127°, suivant que l'alcaloïde était dissous dans l'alcool ou dans le chloroforme.

M. Oudemans a reconnu de plus, dans ses études sur les variations du pouvoir rotatoire, que l'influence exercée par un mélange de deux véhicules inactifs n'était pas en rapport avec celles qui avaient été présentées isolément par les deux liquides.

Les faits observés par M. Oudemans sont nombreux et intéressants. Ils montrent quels soins il est nécessaire d'apporter dans la détermination du pouvoir rotatoire, et combien il importe de purifier les liquides que l'on emploie comme dissolvants. Ils montrent en outre combien sont incertains les procédés de dosage que l'on serait tenté d'appliquer aux alcaloïdes contenus dans les substances naturelles, en prenant pour base la propriété optique qui leur appartient.

Origine du pouvoir rotatoire des substances actives. — Il semble naturel d'admettre que le quartz doit le pouvoir rotatoire qu'il possède à l'arrangement particulier de ses cristaux; et, dans le fait, une observation attentive confirme cette supposition.

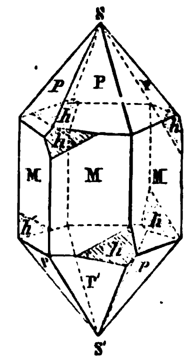


Fig. 222. — Forme cristallographique du quartz (facettes hémiédriques).

La forme primitive du quartz (fig. 222) est une combinaison du prisme hexagonal dont les faces sont représentées par la lettre M, avec une double pyramide, dont les six faces sont marquées par la lettre P. Aux angles du prisme, et à la naissance de chaque pyramide terminale, on remarque des facettes *h*, *h*, *h*, inclinées toutes d'un côté, soit à droite, soit à gauche, et l'expérience montre que le quartz est dextrogyre ou lévogyre, suivant que ces facettes, qui constituent l'hémiédrie, sont disposées dans un sens ou dans l'autre. Le quartz, d'ailleurs, perd son pouvoir rotatoire en perdant sa forme cristalline. Les solutions de silice ne dévient pas le plan de polarisation, et il en est de même de certains autres corps, comme le chlorate de soude, qui, très-actifs à l'état solide, perdent complétement leur pouvoir rotatoire quand ils sont fondus ou dissous.

A côté de ces substances, il en est d'autres, et en très-grand

nombre qui, naturellement liquides, comme les essences, ou dissoutes dans un véhicule inactif, comme le sucre dans l'eau, exercent sur la lumière polarisée une action semblable à celle du quartz. Le pouvoir rotatoire de ces substances se manifestant en dehors de tout phénomène de cristallisation, appartient évidemment à la molécule même du corps : on lui donne le nom de pouvoir rotatoire *moléculaire*.

Enfin, il y a des substances chez lesquelles le pouvoir rotatoire est dû tout à la fois à la structure de la molécule et à l'arrangement des cristaux. Le sulfate de strychnine est dans ce cas. Il agit sur la lumière polarisée à l'état cristallin comme à l'état dissous; mais le pouvoir rotatoire qu'il possède dans la première condition est beaucoup plus fort, l'action due à l'agrégation des molécules s'ajoutant à celle qui leur appartient à l'état isolé.

Le pouvoir rotatoire se rencontre surtout dans les principes immédiats qui ont été élaborés sous l'influence de la vie, et qui offrent un certain degré de complication moléculaire. Ceux de ces principes qui, moins complexes dans leur nature, ont pu être reproduits artificiellement, n'ont pas présenté le caractère optique, ce qui a fait dire, sur l'autorité de Biot et d'autres savants, que le pouvoir rotatoire était le cachet spécial que la nature avait réservé pour ses propres œuvres. Il est aujourd'hui démontré que ce caractère peut être obtenu comme les autres dans les reproductions synthétiques de la science moderne. M. Jungfleisch (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 4ᵉ série, XVII, 177), en partant du gaz oléfiant, corps facile à obtenir par la synthèse, est parvenu à produire deux acides tartriques nettement caractérisés par les phénomènes optiques et cristallographiques, doués l'un, du pouvoir rotatoire à droite, l'autre, du pouvoir rotatoire à gauche. L'acide droit s'est trouvé identique avec l'acide naturel.

Ces faits ne sont pas les seuls que M. Jungfleisch ait pu observer. Des recherches étendues, portant sur un grand nombre de substances optiquement actives, lui ont démontré que les diverses variétés de ces substances pouvaient donner lieu à des transformations analogues à celles qu'il avait obtenues sur l'acide tartrique. En sorte qu'on peut dire, en s'appuyant sur ces résultats, qu'il est aujourd'hui possible, non-seulement de modifier ou de détruire,

mais aussi de créer le pouvoir rotatoire dans certaines substances obtenues artificiellement.

TRENTE-SIXIÈME MANIPULATION

Déterminer, à l'aide du saccharimètre, la proportion de sucre de canne contenue dans une solution qui ne renferme que du sucre de canne et de l'eau.

Quoique l'on puisse, à l'aide d'un calcul simple et en faisant usage du polarimètre de Biot, résoudre le problème qui fait l'objet de cette manipulation, la question industrielle qui s'y rattache présente une importance telle, qu'on a dû chercher des moyens plus simples et surtout plus pratiques pour en obtenir la solution. C'est dans ce but qu'a été construit l'instrument appelé *saccharimètre.*

Principe du saccharimètre. — Le principe de cet appareil n'est pas, comme dans le polarimètre de Biot, la mesure de la déviation angulaire que le plan de polarisation éprouve par l'effet de la substance active, mais bien la neutralisation de cet effet au moyen d'une seconde substance que l'on oppose à la première, et dont on a fait varier l'épaisseur jusqu'à ce que les deux actions contraires soient complétement anéanties. Il suit de là que lorsqu'on fait usage du saccharimètre, le titre de la solution sucrée se détermine, non plus par l'amplitude de la rotation qu'elle imprime au plan de la lumière polarisée, mais par l'épaisseur qu'il convient de donner à la lame compensatrice de sens inverse qu'on lui oppose pour obtenir une neutralisation exacte et complète de l'effet qu'elle détermine.

Les substances qu'il s'agit d'observer sont ordinairement les sucres, et la matière compensatrice que l'on emploie est le *quartz* ou cristal de roche.

Les sucres que l'on peut avoir à examiner diffèrent les uns des

autres non-seulement par l'énergie, mais même par le sens de leur pouvoir rotatoire :

Le sucre de canne a un pouvoir rotatoire représenté par			$[\alpha]_j = + 73°,8$
Le glucose (sucre d'amidon)	—	—	$[\alpha]_j = + 53°$
Le lévulose	—	—	$[\alpha]_j = - 106°$
Le sucre interverti	—	—	$[\alpha]_j = - 26°,5$

Quant au quartz que l'on oppose à ces substances, il en existe dans la nature deux variétés distinctes : l'une qui dévie le plan de polarisation vers la droite, l'autre qui le dévie vers la gauche. Ces deux déviations correspondent par conséquent à deux pouvoirs rotatoires de sens inverse; mais l'observation montre que leur valeur est exactement la même pour la même épaisseur de quartz. Les deux pouvoirs rotatoires sont donc représentés par le même chiffre, affecté seulement d'un signe différent, suivant qu'il s'applique à la variété dextrogyre ou à la variété lévogyre. Lorsqu'on ramène le quartz à la même condition d'épaisseur que les sucres dont nous venons de parler, son pouvoir rotatoire est exprimé par $[a] j = \pm 2400°$, c'est-à-dire qu'il est 32 fois plus considérable que celui qui appartient au sucre de canne.

Limites d'emploi du saccharimètre. — Pour que le principe du saccharimètre puisse être utilement appliqué, il faut que les deux substances que l'on oppose l'une à l'autre aient des pouvoirs dispersifs semblables, ou en d'autres termes, qu'elles dispersent suivant la même loi les couleurs élémentaires de la lumière blanche. Or Biot a reconnu qu'il en est ainsi lorsqu'on oppose le quartz aux solutions sucrées. L'instrument peut donc s'appliquer avec certitude au dosage des sucres. Mais on ne pourrait plus compter sur de bons résultats si l'on voulait compenser par le quartz des substances telles que l'acide tartrique, jouissant de pouvoirs dispersifs spéciaux et complétement différents de celui qui appartient au quartz. C'est là une circonstance qu'on ne doit jamais perdre de vue.

Description du saccharimètre. — Le saccharimètre de Soleil est aujourd'hui d'un usage continuel dans les laboratoires de chimie et de pharmacie. La figure 223 le représente en coupe pour mettre mieux en évidence les diverses parties dont il se compose :

Polariseur. — La lumière fournie par une lampe à gaz ordinaire traverse d'abord un polariseur P, formé par un prisme biréfringent en spath d'Islande. L'effet qu'elle y éprouve est double : elle se bifurque et se polarise. L'un des deux faisceaux polarisés est rejeté hors du champ de la vision ; l'autre est dirigé suivant l'axe de l'appareil.

Disque biquartz. — Avant d'arriver au tube d'essai, le faisceau polarisé rencontre une lame de quartz L, taillée perpendiculairement à l'axe, qui dévie son plan de polarisation. Cette lame, étant formée de deux demi-disques de rotation inverse, accolés suivant une ligne de jonction verticale, il en résulte que par l'une de ses moitiés elle dévie le plan de polarisation vers la droite, et que par l'autre, elle le dévie vers la gauche. L'effet sensible de cette double déviation est de faire apparaître des couleurs, les divers rayons du spectre n'éprouvant pas les mêmes modifications dans le plan de leur polarisation. Toutefois si les deux moitiés du disque ont exactement la même épaisseur, ce qui est le cas ordinaire, la dispersion est la même, bien qu'étant de sens opposé, et les deux moitiés présentent alors exactement la même teinte (1).

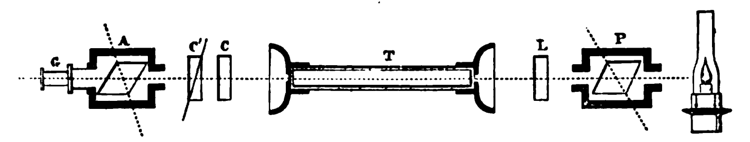


FIG. 223. — Coupe du saccharimètre de Soleil avec toutes les pièces qui le composent.

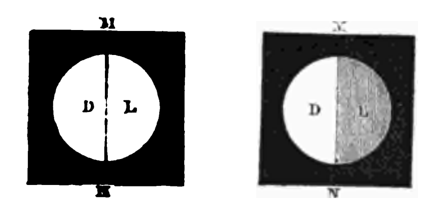


FIG. 224 et 225. — Lame biquartz.

(1) Cette lame biquartz ayant une importance considérable dans la théorie du saccharimètre, il importe d'en bien comprendre le mécanisme et l'usage.

Supposons deux demi-disques en quartz D L (fig. 224), formés l'un par du quartz

Tube d'essai. — En sortant du disque de quartz, le faisceau lumineux traverse le liquide contenu dans un tube d'essai T, de 20 centimètres de longueur. On reconnaît de suite si ce liquide est actif ou inactif. Dans ce dernier cas, rien n'est changé à l'apparence de la lame biquartz ; tandis que, dans le premier, le liquide ajoutant son effet propre à celui du quartz qui agit dans le même sens que lui, l'égalité des teintes est immédiatement rompue. Nous allons supposer que le liquide est actif; il s'agit alors de connaître le sens et l'énergie de son action.

Compensateur. — Pour cela il existe, au delà du tube d'essai, une pièce importante CC′ appelée *compensateur*. Elle se compose de deux systèmes de quartz opposés l'un à l'autre par leurs propriétés rotatoires qui sont de sens inverse : le premier, C, formé d'une seule plaque fixe et d'épaisseur constante; le second, C′, formé de deux plaques prismatiques mobiles pouvant glisser obliquement l'une sur l'autre, tout en conservant le parallélisme de leurs faces homologues. Ce dernier système a par cela même une épaisseur variable, tantôt supérieure, tantôt inférieure, tantôt égale à celle de la plaque fixe. Pour faciliter le glissement de ces deux prismes obliques, on a fixé chacun d'eux à une coulisse qui se meut au moyen d'une double crémaillère et d'un pignon. Les trois figures ci-jointes rendent compte du mécanisme du compensateur. Quand les bases des deux prismes ont la position représentée par la figure 226, le système C′ (fig. 223) a exactement la même épaisseur que la lame fixe C ; et comme les pouvoirs rotatoires de ces deux pièces sont de sens opposé, leurs effets se compensent et se détruisent : c'est absolument comme si elles n'existaient point dans

dextrogyre D, l'autre par du quartz lévogyre L. Accolons-les suivant la ligne verticale MN, de manière à former un disque circulaire complet. Si leur épaisseur commune est $3^{mm},75$, elles feront tourner de 90° le plan de polarisation du rayon jaune, et la teinte sensible se présentera dans l'image extraordinaire pour les deux quartz à la fois, lorsque la section de l'analyseur fera elle-même un angle de 90° avec le plan primitif de polarisation. Dans cette condition les deux moitiés de l'image offriront une coloration identique, et l'effet observé sera le même que si le disque était homogène dans ses deux parties. C'est précisément ce que montre la figure.

Mais pour peu qu'on tourne l'analyseur en deçà ou au delà de cette position rectangulaire, la proportion de rouge augmentera dans l'un des quartz et la proportion de violet dans l'autre; de sorte que les deux moitiés du disque prendront, à l'instant même, des teintes très-différentes (fig. 225). L'opposition des tons s'exagérera encore, si l'on continue à tourner l'analyseur, et l'on aura, dans l'égalité des teintes, un point de repère très-net et très-précis pour déterminer, à tout instant, soit le plan de polarisation du rayon jaune, soit sa compensation exacte au moyen du quartz.

le tube. Mais lorsque, par le mouvement du pignon et de la crémaillère, on fait glisser les deux prismes de manière à écarter leurs bases de l'axe horizontal de l'appareil (fig. 227), on voit l'épaisseur du système C′ diminuer de plus en plus, de sorte que l'action de la lame C devient de plus en plus prépondérante. Quand au contraire on tourne le pignon de manière à faire marcher l'une vers l'autre les bases des deux prismes (fig. 228), le système C′ prend une épaisseur progressivement croissante ; et c'est son action qui prédomine de plus en plus dans le système total du compensateur. Une échelle munie d'un vernier permet d'apprécier ces variations dans l'épaisseur des plaques. Elle porte deux divisions

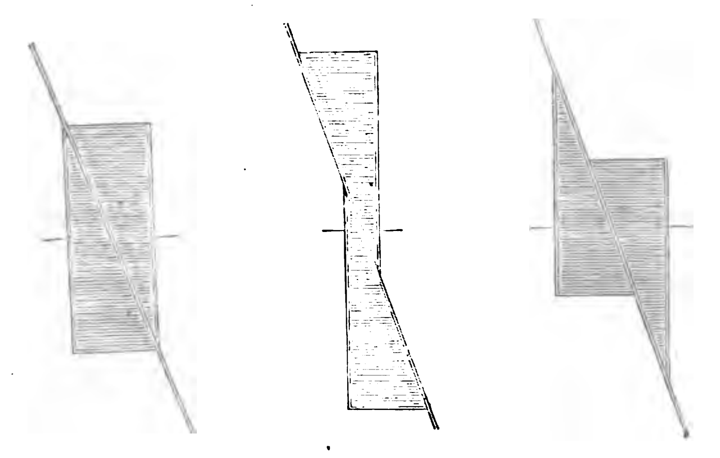


Fig. 226, 227 et 228. — Compensateur.

ayant un zéro commun et marchant, l'une de gauche à droite pour compenser les liquides lévogyres, l'autre de droite à gauche pour compenser les liquides dextrogyres.

Quand le vernier est au 0° de l'échelle, les deux systèmes du compensateur ont, ainsi que nous l'avons dit, la même épaisseur, et leurs effets se détruisent. Mais si le liquide que l'on a interposé entre la lame biquartz et le compensateur est actif, comme nous l'avons supposé, s'il est constitué, par exemple, par une solution de sucre de canne qui dévie le plan de polarisation vers la droite, à l'instant même les deux moitiés de la lame biquartz prennent des teintes différentes, parce que le sucre agit ici comme la lame de quartz dextrogyre et produit exactement le même effet que si

celle-ci eût augmenté d'épaisseur. En tournant le bouton du compensateur de manière à augmenter l'épaisseur de la plaque lévogyre, on arrive à annuler l'action du sucre. Et quand l'égalité des teintes est obtenue, on n'a plus qu'à lire l'épaisseur du quartz lévogyre pour connaître l'action de la solution sucrée ; car c'est précisément cette épaisseur qui lui sert de mesure. Ordinairement les divisions de la règle correspondent à des dixièmes de millimètre, le vernier permet d'apprécier le dixième de chacune d'elles ; de sorte qu'en fin de compte on évalue les centièmes de millimètre.

Analyseur. — En sortant du compensateur, la lumière traverse un prisme biréfringent A (fig. 223), qui constitue l'analyseur du saccharimètre. Dans la plupart des appareils ce prisme peut tourner librement sur lui-même dans le collier qui le maintient, et recevoir ainsi une direction voulue dans laquelle on l'arrête ensuite d'une manière fixe et invariable. Le rôle de l'analyseur est d'ailleurs, le même que dans l'appareil de Biot.

Producteur des teintes sensibles. — Si les liquides soumis à l'observation étaient toujours complétement incolores, et si la lumière employée était toujours de la lumière blanche, rien ne serait plus facile que de ramener les deux demi-disques à la teinte sensible qu'ils avaient avant l'interposition du liquide, et qu'il est d'ailleurs nécessaire de reproduire pour juger avec certitude de l'identité des deux nuances. Mais il n'en est pas ainsi : la couleur provenant soit de la dissolution, soit de la lumière employée vient souvent s'ajouter aux couleurs produites par la polarisation et altérer plus ou moins profondément la teinte sensible que l'on cherche à obtenir. C'est pour parer à cet inconvénient que M. Soleil a imaginé le *producteur des teintes sensibles* (fig. 229).

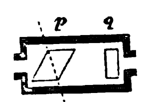


FIG. 229. — Producteur des teintes sensibles.

Il se compose de deux pièces placées au delà du spath analyseur ordinaire, savoir, un quartz q taillé perpendiculairement à l'axe de cristallisation, et un prisme de Nickol p. Le spath de l'appareil agit comme polariseur à l'égard de ces deux pièces, d'où il suit que le rayon polarisé par lui et dispersé par le quartz fournit, après son passage à travers le nickol, une lumière colorée dont la teinte varie avec la position de ce nickol. Il suffit donc de faire

tourner celui-ci autour de l'axe de l'appareil pour faire naître une série de couleurs parmi lesquelles se trouve la complémentaire des deux teintes appartenant au liquide et à la lumière employée. En s'arrêtant à ce terme, on obtient la neutralisation plus ou moins complète de ces deux teintes, et on rentre à peu près dans la condition d'un liquide incolore et d'une lumière blanche.

Toutefois si l'une des couleurs simples, le rouge notamment, venait à dominer trop fortement dans les solutions qu'il s'agit d'observer, le mode de compensation par le producteur des teintes sensibles ne pourrait plus suffire, et il faudrait de toute nécessité décolorer la liqueur avant de la soumettre à l'observation optique.

La teinte la plus sensible, c'est-à-dire celle qui permet de distinguer une différence très-faible dans la coloration des deux moitiés de la lame biquartz, est, ainsi que nous l'avons dit, la teinte gris bleuâtre, rappelant celle de la fleur de lin. Cependant si cette teinte est effectivement la plus sensible pour le plus grand nombre d'observateurs, il en est d'autres pour lesquels le maximum de sensibilité exige une autre teinte. Le producteur des teintes sensibles a précisément l'avantage, en faisant passer la lame biquartz par les nuances les plus diverses, d'offrir à l'observateur la teinte qui se prête le mieux à l'organisation spéciale de sa vue et à l'estimation la plus exacte de l'uniformité des nuances.

Lunette de Galilée. — A l'extrémité du saccharimètre, dans la partie la plus voisine de l'œil, se trouve, comme dans la plupart des instruments d'optique, une petite lunette de Galilée G (fig. 223), qui peut s'avancer ou se reculer, et qui permet ainsi à chaque opérateur, quelle que soit sa vue, de mettre au point de la vision distincte la lame biquartz dont les deux teintes doivent être nettement appréciées, et sur laquelle repose en définitive l'exactitude des résultats que l'on doit obtenir.

Saccharimètre de Soleil en perspective. — Toutes les pièces que nous venons de décrire comme composant le saccharimètre de Soleil sont réunies dans une monture appropriée, et elles sont placées dans l'ordre que nous venons d'indiquer sur un même axe horizontal, qui est précisément l'axe de l'appareil. La figure 230 représente le saccharimètre de Soleil tout monté, tel qu'on le voit ordinairement et tel qu'on l'emploie pour l'observation. Le pola-

riseur est en P au-devant de la source de lumière. En L se trouve la lame biquartz. Le tube contenant le liquide sur lequel doit porter l'essai est disposé de manière à remplir l'espace vide qui lui est réservé en T. Le système du compensateur est représenté en C et C', avec son échelle graduée, et le pignon V, qui met en mouvement les deux prismes de la pièce C'. L'analyseur est en A,

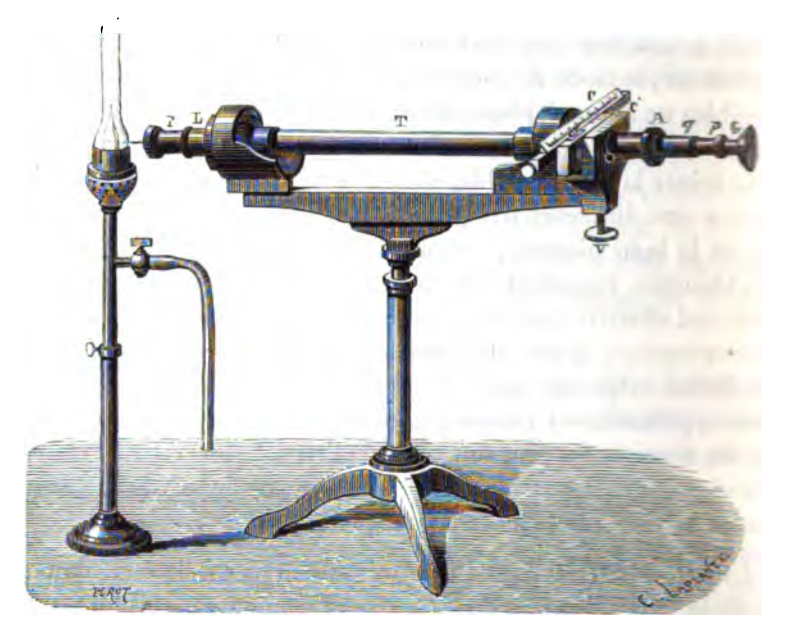


Fig. 230. — Saccharimètre de Soleil en perspective.

le producteur des teintes sensibles est en qp, et son nickol est mis en mouvement au moyen d'une virole circulaire qui embrasse la lunette de Galilée G.

Mode opératoire. — I. *Dosage direct du sucre de canne.* — Avant de procéder aux observations, on doit toujours s'assurer que l'appareil est parfaitement réglé. Pour cela, après avoir fait coïncider le 0° du vernier avec celui de l'échelle, on examine si les deux moitiés du disque coloré présentent bien la même teinte. S'il en est autrement, c'est que les deux sections principales du prisme analyseur et du prisme polariseur ne sont pas dans leur position normale. On les ramène à cette position en faisant tourner

l'analyseur au moyen d'un bouton disposé à cet effet, jusqu'à ce que l'on cesse d'apercevoir une différence de coloration entre les deux moitiés du disque. On fait ensuite mouvoir la virole du producteur des teintes sensibles de manière à donner aux deux moitiés de la lame biquartz la teinte gris de lin que nous avons désignée sous le nom de *teinte de passage* ou de *teinte sensible* (1); c'est dans cette teinte en effet que la plus légère différence devient perceptible, et par un léger mouvement de l'analyseur on finit par obtenir l'égalité la plus parfaite dans les nuances présentées par les deux moitiés de la lame biquartz.

L'appareil étant ainsi réglé, on procède aux opérations suivantes :

1° Après avoir pulvérisé dans un mortier bien propre et bien sec une certaine quantité de sucre candi, lui-même parfaitement sec, on en pèse $16^{gr},471$ que l'on introduit sans perte aucune dans un petit vase jaugé de 100 centimètres cubes (2). On verse d'abord dans le petit vase assez d'eau distillée froide pour obtenir la dissolution complète du sucre; puis on ajoute à cette dissolution la quantité d'eau nécessaire pour former très-exactement 100 centimètres cubes de liqueur totale.

(1) L'indication de la teinte sensible revient si souvent dans l'emploi du saccharimètre, que nous croyons utile de donner à cet égard quelques renseignements.

Quand on analyse, avec un prisme biréfringent, la lumière polarisée qui a traversé un quartz dont l'épaisseur varie entre 0 et 5 millimètres, ou une matière dont l'activité est comprise dans les mêmes limites, il n'y a qu'une seule lumière simple éteinte à la fois dans l'image extraordinaire. Quand c'est la lumière jaune qui est éteinte, les lumières qui restent étant les moins vives, l'image prend une intensité minimum correspondant à une teinte commune gris de lin; et si l'on déplace très-peu l'analyseur, soit vers la droite, soit vers la gauche, cette teinte se modifie très-rapidement, soit pour devenir rouge, soit pour devenir bleue. Biot l'a nommée *teinte sensible*, en raison même de la facilité avec laquelle elle se modifie pour un très-petit déplacement de l'analyseur.

La déviation, mesurée par l'apparition de la teinte sensible dans l'image extraordinaire, correspond précisément à la déviation mesurée par l'apparition de la lumière jaune dans l'image ordinaire. Il en résulte que dans l'étude des propriétés optiques d'une substance active, on peut connaître le pouvoir rotatoire rapporté au rayon jaune sans être astreint à employer une lumière simple. En opérant avec la lumière blanche ordinaire, il suffit de tourner l'analyseur jusqu'à ce que la teinte sensible apparaisse dans l'image extraordinaire. Si, en tournant l'analyseur à droite, la teinte passe au rouge, la substance est dextrogyre; elle est lévogyre si la teinte vire au bleu.

(2) Plusieurs communications récentes tendent à montrer que le chiffre $16^{gr},471$ est trop élevé et doit être remplacé par le chiffre $16^{gr},19$, le sucre qui a servi à l'établir n'ayant pas le degré de pureté qu'on avait cru pouvoir lui attribuer. La différence est toutefois assez petite, et on ne commet pas une erreur bien grave en adoptant le résultat qui a servi de base à la table de Clerget.

2° Cette liqueur étant rendue homogène par l'agitation, on la filtre afin de l'obtenir parfaitement limpide. On prend, d'un autre côté, le tube de 20 centimètres de longueur; on le nettoie parfaitement, ainsi que les deux petites glaces à faces parallèles qui le terminent; puis après l'avoir rempli de la solution filtrée on le dispose dans l'axe de l'appareil, à la place qui lui est réservée entre le polariseur et l'analyseur.

En observant les deux moitiés de la lame biquartz après cette interposition du tube, on voit que l'uniformité de leur teinte n'existe plus, et on reconnaît que pour la rétablir il faut faire mouvoir le bouton du compensateur, de manière que le vernier de l'échelle soit entraîné vers la gauche d'un nombre de degrés égal à 100.

3° On fait une seconde solution en prenant moitié moins de sucre pour le même volume de liquide, et on reconnaît que dans ce cas le vernier s'arrête à 50 divisions à gauche quand l'égalité des teintes est rétablie.

4° On fait une troisième solution quatre fois moins riche que la première, et on reconnaît que pour rétablir l'égalité des teintes dans ce troisième cas il suffit de porter le vernier de l'échelle à 25 degrés à gauche du 0°.

5° Cette proportionnalité entre la richesse de la solution et le degré indiqué par le vernier du compensateur étant ainsi vérifiée par expérience, on observe une solution dont on ignore le titre, et on déduit celui-ci du degré auquel s'arrête le vernier quand l'égalité des teintes existe dans les deux moitiés de la lame biquartz.

x étant la quantité pondérale de sucre renfermée dans 100 centimètres cubes de dissolution, n étant le nombre de divisions à gauche du 0° pour lequel l'égalité des teintes est obtenue, on a évidemment :

$$x = 16^{gr},471 \times \frac{n}{100}$$

II. *Dosage du sucre par inversion.* — Lorsqu'on soumet le sucre de canne à l'action des acides dans des conditions déterminées, il absorbe un équivalent d'eau et se change en glucose. 171 grammes de sucre de canne, $C^{12}H^{11}O^{11}$, donnent ainsi 180 grammes de glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$. Ce nouveau sucre est incristalli-

sable; mais ce qui le caractérise surtout au point de vue des propriétés qui nous occupent, c'est l'action qu'il possède sur le plan de polarisation de la lumière. Tandis que le sucre de canne déviait ce plan vers la droite, le glucose qui en provient le dévie vers la gauche. En devenant glucose, le sucre de canne a donc changé de signe : aussi le désigne-t-on sous le nom de ***sucre interverti.*** Son pouvoir rotatoire, rapporté au rayon jaune et à la température de $+15°$, est représenté par $[\alpha]_j = -26°,5$. On ne le considère pas comme un sucre spécial, mais comme un mélange à équivalents égaux de deux glucoses, l'un dextrogyre à pouvoir rotatoire $+53°$, l'autre lévogyre à pouvoir rotatoire $-106°$. On a, en effet :

$\frac{1}{2}$ équivalent glucose dextrogyre.........	$+26°,5$
$\frac{1}{2}$ équivalent glucose lévogyre...........	$-53°$
1 équivalent de glucose interverti.......	$-26°,5$

En partant de ces données et en notant avec soin le changement survenu dans la dissolution de sucre candi après qu'elle a subi l'action des acides, on obtient un contrôle très-précieux du dosage précédemment établi par l'observation directe. On fait usage pour cela d'une table dressée avec beaucoup de soin par Clerget (*Annales de Physique et de Chimie*, 3ᵉ série, XXVI, 201), table dont le mécanisme et l'usage seront développés dans la manipulation suivante, et qui donne le titre correspondant à chacun des changements survenus dans les propriétés optiques de la dissolution.

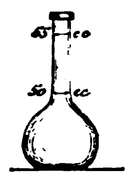


FIG. 231. — Vase jaugé de 50-55ᶜᶜ.

Voici dès lors comment on obtient le dosage du sucre candi par inversion :

1° La solution étant d'abord soumise à l'observation directe, on note le degré à gauche du 0° pour lequel l'égalité des teintes est obtenue. Nous supposerons que ce degré soit 100°.

2° On prend un petit ballon (fig. 231), présentant deux traits de jauge correspondant l'un à 50ᶜᶜ, l'autre à 55ᶜᶜ. On le remplit de la solution jusqu'au trait 50ᶜᶜ, et on y verse de l'acide chlorhydrique étendu de son poids d'eau de manière à amener le niveau du li-

quide en coïncidence avec le trait 55cc. Les deux liquides étant parfaitement mêlés, on ajoute au col du ballon un bouchon traversé par la tige d'un thermomètre; puis on expose le ballon pendant dix minutes à la température d'environ 80° (fig. 232), en le maintenant plongé dans un bain d'eau chauffée à cette température. Au bout de ce temps on plonge la solution dans un seau rempli d'eau froide (fig. 233); et quand elle a repris la température ambiante,

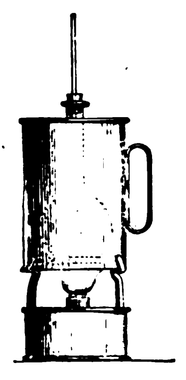


FIG. 232. — Ballon au bain-marie.



FIG. 233. — Ballon dans l'eau froide.

on l'introduit dans le tube spécial de 22 centimètres de longueur (1).

3° On dispose ce tube, comme précédemment, entre le polariseur et l'analyseur du saccharimètre, et on observe la nouvelle action que le liquide exerce sur la lumière polarisée, en ayant soin de noter la température à laquelle elle correspond. Supposons que cette température soit 25°. L'égalité des teintes qui exigeait, avant l'inversion, une marche du vernier de 100 divisions vers la gauche,

(1) Le volume de la solution ayant été augmenté d'un dixième par le mélange de l'acide chlorhydrique qui est inactif, ses propriétés optiques se trouvent nécessairement affaiblies d'un dixième. C'est pour compenser cet affaiblissement que l'on donne au tube 22 centimètres de longueur, au lieu de 20. On évite ainsi le calcul que le changement de volume rendrait nécessaire, s'il n'était compensé par un changement d'épaisseur dans la colonne de liquide soumise à l'observation. Nous verrons aussi, dans la prochaine manipulation, que la température qui est presque sans influence sur le pouvoir rotatoire du sucre de canne, modifie très-sensiblement celui du sucre interverti. La table de Clerget tient compte de cette influence, mais il faut noter très-exactement la température du liquide, au moment même où se fait l'observation. C'est pour cela que le tube de 22 centimètres porte une tubulure disposée pour recevoir un thermomètre.

exige maintenant qu'il marche de 31 divisions et demie vers la droite. L'effet total produit par l'inversion équivaut donc à 131° 5 pour la température de 25°.

4° On choisit sur la table de Clerget la colonne verticale correspondant à la température de 25°, et on la suit jusqu'à ce qu'on rencontre le chiffre 131° 5 ou celui qui se rapproche le plus de ce nombre. On prend alors ce chiffre comme point de départ de la colonne horizontale à l'extrémité de laquelle se trouve le titre cherché, c'est-à-dire la quantité pondérale de sucre de canne contenue dans un litre de la solution essayée. Dans le cas actuel, l'indication fournie par la table est 164gr,71, ce qui veut dire qu'un litre de la dissolution essayée contient 164gr,71 de sucre de canne, ou que 100cc en renferment 16gr,471.

Pour une solution moins riche, on aurait :

Avant l'inversion	+ 50°
Après l'inversion, et à $t° = 25$..........	— 15°,7

et l'on verrait que le chiffre 65°,7, qui représente la somme de l'inversion, correspond dans la table de Clerget à 82gr,35, c'est-à-dire à un titre moitié plus faible que le précédent.

Nous verrons dans la manipulation qui va suivre combien ce dosage par inversion est précieux lorsque le sucre de canne est accompagné, dans la solution, par des substances de natures très-diverses ayant comme lui une certaine action sur la lumière polarisée, et s'opposant par conséquent à ce que le dosage puisse être établi par l'observation directe.

Saccharimètre de M. Laurent. — Le saccharimètre de M. Laurent est un appareil à rotation dans lequel on opère par extinction partielle et parfaitement égale des deux images.

Dans les appareils qui ont pour objet de déterminer, soit le pouvoir rotatoire $[a]$, soit la proportion $\frac{P}{V}$ d'une substance active en dissolution, le point capital est de fournir une limite nette et précise à laquelle on puisse s'arrêter dans toutes les observations. M. Laurent a cherché une disposition qui permît d'obtenir facilement cette limite, et il a imaginé un saccharimètre dont la figure 234 représente une coupe longitudinale.

Entre le polariseur *a* et l'analyseur *c*, constitués tous deux par

des nickols ou des prismes biréfringents, il existe un diaphragme fixe p, divisé en deux moitiés dont l'une est recouverte par une lame mince de quartz parallèle à l'axe et ayant l'épaisseur qui correspond à une *demi-onde*, et dont l'autre est libre. La source de lumière est la flamme monochromatique d'un bec de Bunsen b,

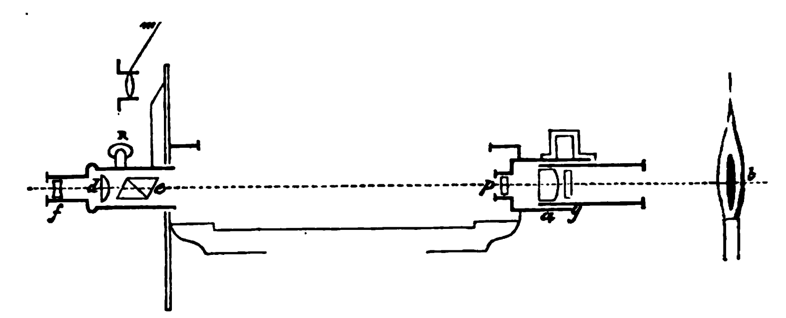


FIG. 234. — Coupe longitudinale du saccharimètre Laurent.

dans laquelle on a suspendu une petite corbeille en platine contenant du chlorure de sodium fondu.

Lorsque les deux nickols sont tournés à l'extinction, et que, le diaphragme étant interposé, la section principale du quartz fait un angle de 45° avec le plan de polarisation, l'œil, placé devant l'analyseur, aperçoit une lumière jaune correspondant à la raie D du sodium.

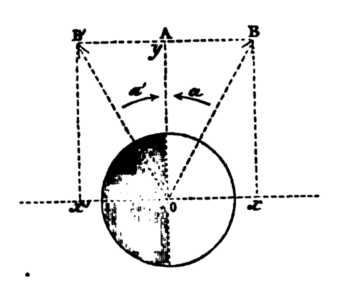


FIG. 235. — Diaphragme du saccharimètre Laurent.

Voici maintenant le rôle de la lame de quartz, tel qu'il est décrit par M. Laurent (*Journal de Physique*, III, 184).

La figure 235 représente le diaphragme p de la figure précédente : il est agrandi et tel qu'on le voit dans la lunette. La moitié gauche est recouverte par la lame de quartz, dont l'axe est parallèle à la ligne de séparation OA, et la moitié droite laisse passer la lumière du polariseur sans dévier le plan de sa polarisation.

Supposons d'abord que ce plan soit parallèle à la ligne OA. Si on tourne alors l'analyseur, on passera progressivement de l'extinction totale au maximum de lumière; mais les deux moitiés du

disque seront toujours égales en intensité. Ce sera exactement comme si la lame de quartz n'existait pas.

Faisons tourner maintenant le polariseur de manière que sa section principale vienne en OB, en faisant avec l'axe un angle quelconque *a*. Soit une vibration s'accomplissant dans un plan figuré par sa trace OB. Cette vibration, représentée en longueur par OB, peut se décomposer en deux autres, l'une O*y*, parallèle à l'axe OA de la lame, et l'autre O*x*, perpendiculaire à ce même axe. Elle passera sans déviation dans la moitié droite du diaphragme, mais elle sera déviée dans la moitié de gauche. L'ordonnée O*y*, étant parallèle à son axe, ne changera pas de signe ; mais l'abcisse O*x*, qui lui est perpendiculaire, viendra en O*x'*, à 180°, puisque la lame a une épaisseur d'une demi-onde ; de sorte que, du côté gauche, la vibration se fera en OB' faisant avec l'axe OA un angle symétrique $a' = a$. Voici maintenant les phénomènes qui seront révélés par l'observation.

1° Si l'on fait tourner l'analyseur de manière à rendre sa section principale perpendiculaire à OB, il y aura extinction totale pour le côté droit, mais partielle seulement pour le côté gauche.

2° Si l'analyseur est tourné de telle façon que sa section principale soit perpendiculaire à OB', c'est le côté gauche du diaphragme qui deviendra complétement obscur, et l'extinction ne sera que partielle pour le côté droit.

3° Si enfin la section principale de l'analyseur est perpendiculaire à OA, il y aura extinction partielle pour les deux moitiés du diaphragme, et égalité de tons, puisqu'on a, en pareil cas, $a = a'$.

En laissant l'analyseur fixé dans cette position, on peut, en tournant le polariseur, faire varier *a* de 0° à 45°, et passer ainsi progressivement de l'extinction totale au maximum de lumière, les deux côtés restant égaux entre eux.

Un peu d'habitude permet de donner à l'angle *a* la valeur la plus convenable pour chaque cas particulier. La condition la plus favorable est que l'angle *a* soit aussi petit que possible, et que cependant il y ait le maximum de lumière. Or, à mesure qu'on diminue l'angle *a*, l'égalité des tons se fait dans une position de plus en plus rapprochée de l'extinction totale, et alors la quantité de lumière qui passe devient de plus en plus faible. Si la dissolution sur laquelle on opère est un peu colorée, il peut arriver que la

lumière soit insuffisante. Le moyen d'y remédier est d'augmenter l'intensité absolue de la lumière, ou d'augmenter la valeur de l'angle *a*.

La figure 236 représente le saccharimètre de M. Laurent, vu en perspective, et prêt pour l'observation. La colonne qui lui sert de

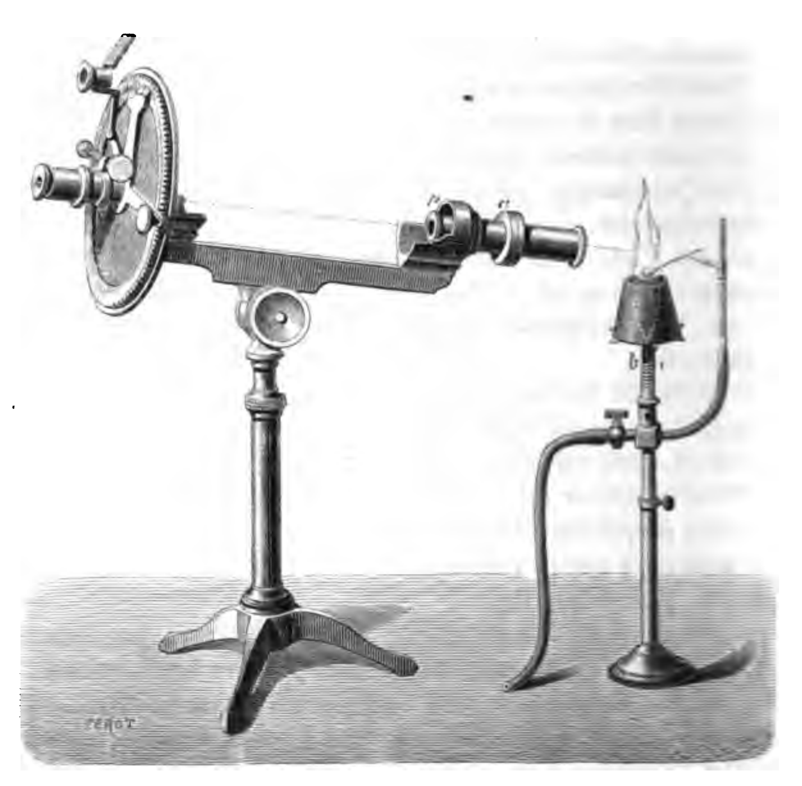


FIG. 236. — Saccharimètre de M. Laurent.

support est mobile dans une gaîne creuse, qui permet de l'élever ou de l'abaisser à volonté. En *b* se trouve la flamme monochromatique, obtenue à l'aide d'un bec de Bunsen et d'une petite corbeille en platine, contenant du chlorure de sodium préalablement fondu. Le polariseur est en *a* ; le diaphragme à lame de quartz est en *p*. La ligne ponctuée représente l'espace réservé au tube d'observation.

A la partie opposée de l'appareil, on remarque : 1° une lunette

de Galilée contre laquelle on applique l'œil, et qui permet d'obtenir la vision distincte à l'aide d'un tirage convenable; 2° un grand cercle gradué, dont le plan est perpendiculaire à l'axe de l'appareil. C'est au milieu de ce cercle que se trouve enchâssé l'analyseur que l'on peut faire tourner circulairement autour de l'axe, au moyen d'une alidade munie d'un vernier.

L'appareil de M. Laurent est bien construit, et présente certains avantages pratiques qu'on ne peut méconnaître. L'emploi d'un petit miroir réflecteur pour éclairer les divisions du limbe; la faculté qu'on a de diminuer ou d'augmenter la valeur de l'angle a, et d'admettre ainsi dans l'appareil la quantité de lumière nécessaire à l'observation; l'indication des centièmes de sucre, tracée en regard des divisions du cercle, sont autant de circonstances qui recommandent son emploi dans les usages ordinaires de la saccharimétrie. Ici, d'ailleurs, comme dans la disposition imaginée par M. Cornu, et rappelée page 509, la limite est l'égalité de deux ombres très-peu éloignées, l'une et l'autre, du terme de l'obscurité complète.

TRENTE-SEPTIÈME MANIPULATION.

Doser, à l'aide du saccharimètre, la proportion de sucre de canne contenue dans la mélasse du commerce, en ayant recours à la méthode d'inversion et aux tables de Clerget. Doser également le sucre contenu dans une urine diabétique.

La mélasse du commerce contient, comme la plupart des jus sucrés, des substances optiquement actives et de nature très-diverse : à côté du sucre de canne, dont le dosage fait l'objet de cette manipulation, on y rencontre du sucre interverti, du glucose, quelquefois de la dextrine, diverses espèces de gomme, etc.

L'observation directe de l'action qu'elle exerce sur la lumière polarisée n'apprend donc rien sur la proportion réelle du sucre de canne qu'elle peut contenir.

Mais si l'on fait succéder à cette observation directe celle de l'action que la mélasse exerce après l'inversion, on arrive facilement à la solution du problème. On a reconnu, en effet, que parmi les substances que nous venons d'énumérer, le sucre de canne est la seule dont le pouvoir rotatoire change de signe et d'énergie par l'action des acides. La question se réduit donc à déterminer le pouvoir rotatoire de la mélasse dans deux opérations successives, avant et après l'inversion. La différence observée, pouvant être rapportée tout entière au sucre de canne que les acides ont changé en sucre interverti conduit, par un calcul simple, à la proportion de ce sucre contenue dans la mélasse examinée.

Dosage du sucre par le pouvoir rotatoire. Polarimètre de Biot. —Supposons un poids p de mélasse contenu dans un volume V de dissolution (convenablement décolorée);

Soient $+$ K le pouvoir rotatoire moléculaire du sucre de canne, et $-$ K' le pouvoir moléculaire du sucre interverti;

Soit enfin $\pm$ R la rotation totale, à droite ou à gauche, produite par les substances étrangères au sucre de canne, et mêlées à la solution.

Si l'observation se fait dans un tube de longueur l, on a, pour les déviations angulaires α et α', avant et après l'inversion, les valeurs indiquées par les équations qui suivent, savoir :

Avant l'inversion................ $\alpha = \frac{+Klp}{V} \pm R$

Après l'inversion................ $\alpha' = \frac{-K'lp}{V} \pm R$

En retranchant la seconde équation de la première, on fait disparaître R, et on a : $\alpha - \alpha' = \frac{(K+K')lp}{V}$, ce qui donne pour la valeur de p :

$$p = \frac{(\alpha - \alpha')V}{(K+K')l}.$$

Tel est le calcul simple qui permet de déterminer p, c'est-à-dire le poids de sucre de canne contenu dans un volume V de solution de mélasse. Il y a, toutefois, à tenir compte de la température qui, comme nous allons le voir, modifie très-sensiblement le pouvoir rotatoire K' du sucre interverti.

Influence de la température sur le pouvoir rotatoire.—Le pouvoir rotatoire moléculaire change avec la température, au moins pour un très-grand nombre de substances actives. Ainsi, pour le quartz, il augmente de 108° environ pour un échauffement de 70°, ce qui tient à ce qu'il se dilate d'une manière différente, parallèlement et transversalement à l'axe. Pour les essences d'orange, de bigarade, il diminue d'une manière continue avec la température. Pour l'essence de térébenthine, au contraire, il demeure à peu près constant, la chaleur n'ayant d'autre effet que celui d'écarter les molécules, sans modifier aucunement la structure du système qu'elles forment par leur assemblage. L'acide tartrique, en dissolution dans l'eau, présente un pouvoir moléculaire qui croît avec la température, et reprend sa valeur primitive quand elle revient à son premier point. Biot a reconnu que, pour l'acide tartrique fondu et amorphe, la chaleur a aussi une influence marquée sur le pouvoir rotatoire qui agit vers la droite à 20°, diminue ensuite à mesure que diminue la température, devient nul, puis a lieu vers la gauche, à 3° sous l'épaisseur de 0m,07 : la déviation est alors de — 3° 3 pour les rayons rouges. Le pouvoir spécifique des sels de quinine augmente aussi notablement et d'une manière passagère, pour des températures qui ne dépassent pas celles de l'atmosphère.

En ce qui concerne les matières sucrées, le *sucre de canne*, dont le pouvoir moléculaire a été reconnu égal à + 73° 8 pour la température de 15°, conserve ce pouvoir à peu près intact, quand la température varie, même dans les limites les plus étendues des observations ordinaires.

Il en est de même du glucose ou *sucre de fécule*. Son pouvoir moléculaire, qui est de + 53° pour la température de 15°, se maintient sensiblement le même à tout autre degré ; en sorte que, pour lui comme pour le sucre de canne, on n'a pas à se préoccuper de la température à laquelle se fait l'observation.

Mais lorsqu'on considère la lévulose ou *sucre de fruit liquide*, on ne peut plus négliger l'action de la chaleur. Mitscherlich a vu, en effet, que la chaleur modifie sensiblement le pouvoir rotatoire de cette espèce de sucre, à ce point que, ce pouvoir étant — 106° à la température de 15°, n'est plus que — 95° à 30°, et — 53°, c'est-à-dire moitié plus faible à 85°. Le décroissement que le pouvoir

rotatoire éprouve peut être évalué à 0° 75 pour chaque degré dont la température s'élève au-dessus de 15°.

Le *sucre interverti* étant ou pouvant être considéré comme un mélange à poids égaux de glucose dextrogyre et de lévulose, son pouvoir rotatoire doit s'affaiblir graduellement à mesure que la température s'élève ; et, puisque cette propriété tient au lévulose qu'il renferme, il doit s'affaiblir de $\frac{0.75}{2}$ ou de 0°.375 pour chaque degré de température au-dessus de 15°. C'est, en effet, ce que l'expérience a confirmé. A +15° le pouvoir rotatoire du sucre interverti correspond à —26° 5, et à 86° il tombe à 0°. A partir de ce point le pouvoir change de signe et devient dextrogyre, parce que l'action du lévulose ne peut plus contre-balancer celle du glucose qui a conservé, ou à peu près, son énergie primitive, et dont l'effet devient ainsi de plus en plus prédominant, à mesure que la température continue à s'élever au-dessus de 86°.

Par ces diverses raisons, il est indispensable de tenir compte de la température, lorsqu'on observe l'action que la mélasse exerce sur la lumière polarisée après l'inversion. Nous allons voir comment cette influence est appréciée dans le dosage à l'aide du saccharimètre et des tables de Clerget.

Dosage du sucre de canne à l'aide du saccharimètre et des tables de Clerget. — 1° On pèse dans une capsule 49gr,413 de mélasse (1), que l'on délaye d'abord dans une petite quantité d'eau versée peu à peu, et que l'on transvase ensuite dans un matras jaugé, en ayant soin de laver la capsule et d'ajouter les eaux de lavage. On verse dans le matras 15 à 20cc de sous-acétate de plomb liquide; on agite parfaitement et on complète, par l'addition de l'eau nécessaire, un volume total de 300cc.

2° La liqueur précédente, étant débarrassée par filtration du précipité plombique qu'elle renferme, on la mêle avec la moitié environ de son volume de noir animal lavé et bien sec. Après

(1) On pourrait prendre, comme dans les essais de sucre de la manipulation précédente, 16gr,471 de mélasse pour 100 centimètres cubes de solution. Mais, comme le charbon animal que l'on est forcé d'employer pour décolorer la liqueur, retient toujours, et nécessairement, une quantité considérable de cette liqueur on est obligé de tripler les doses normales ordinaires, et de prendre 49gr,413 de mélasse pour 300 centimètres cubes de dissolution. Le rapport entre le poids de matière sucrée et le volume de solution totale reste le même, et on obtient la quantité de liquide nécessaire à l'opération.

une heure de contact, pendant laquelle on a eu soin d'agiter fréquemment le mélange, on filtre au papier. Le liquide qui passe ne présente plus qu'une teinte jaune très-légère qui ne nuit en rien à l'observation directe, et qui ne se modifie que très-peu sous l'action des acides pendant l'inversion (1).

3° On introduit cette liqueur claire dans le tube d'essai de 20 centimètres, et on interpose celui-ci entre le polariseur et l'analyseur du saccharimètre convenablement réglé. L'égalité des teintes de la lame biquartz est immédiatement rompue : on note le nombre *n* de degrés dont le vernier doit marcher vers la gauche, pour qu'elle se trouve rétablie. Ce nombre *n* représente le résultat de l'observation directe, il n'a aucune valeur par lui-même, et n'acquiert de signification que lorsqu'on le compare au résultat de l'observation suivante.

4° On procède à l'inversion : 50^{cc} de la liqueur précédente sont introduits dans le petit ballon jaugé, dont nous avons donné la description à la page 525, et additionnés de 5^{cc} du mélange à poids égaux d'acide chlorhydrique et d'eau. On maintient le mélange, pendant dix minutes, dans un bain-marie chauffé à 80° ; puis on le laisse refroidir et on l'introduit dans le tube d'essai de 22 centimètres.

5° Ce tube étant interposé, comme le précédent, entre l'analyseur et le polariseur, on note le nombre *n'* de degrés dont le vernier doit se mouvoir à droite du 0° pour que l'égalité des teintes soit rétablie. Toutefois, il est nécessaire, dans ce second cas, de noter très-exactement la température que possède le liquide au moment même où il est traversé par la lumière polarisée. Pour cela le tube de 22 centimètres est muni d'une tubulure latérale par laquelle on introduit un petit thermomètre qui plonge en permanence dans le liquide, et dont on soulève légèrement le réservoir pendant les observations.

6° En comparant les résultats de ces deux observations succes-

(1) Lorsqu'on se borne à décolorer la solution de mélasse par le charbon, sans y joindre l'action du sous-acétate de plomb liquide, on obtient une liqueur jaune claire qui se prête assez bien à l'observation directe, mais cette liqueur se colore en rouge intense sous l'action combinée de l'acide chlorhydrique et de la chaleur; en sorte qu'elle ne se laisse plus pénétrer que très-difficilement par la lumière après l'inversion. L'objet du sous-acétate de plomb liquide est de précipiter le principe auquel est due cette coloration.

sives, et en rapportant leur différence $n + n'$ au sucre de canne, qui est effectivement la seule substance active dont les propriétés optiques aient été modifiées par l'inversion, on déduit très-facilement la proportion de ce sucre qui correspond à la différence observée.

Il suffit, pour cela, de se reporter à la table de Clerget, où cette proportion se trouve établie pour toutes les valeurs de t et de $n+n'$. Cette table est très-étendue : nous n'avons reproduit, à la fin de l'ouvrage, que les résultats qui se rapportent à la température de 15°, mais on trouve les résultats applicables aux autres températures dans les *Annales de physique et de chimie* (3e série, XXVI, pages 201 et suivantes). Voyons maintenant comment cette table fonctionne, et comment on arrive à connaître les indications qu'elle fournit.

Table de Clerget. — La table de Clerget donne immédiatement deux indications très-précieuses :

1° Elle fait connaître la proportion en centièmes de sucre cristallisable contenu dans la matière sucrée (miel, mélasse, etc...), que l'on soumet à l'essai dans les conditions indiquées, c'est-à-dire en faisant dissoudre 16gr,471 de cette matière sucrée dans la quantité d'eau nécessaire pour compléter 100cc de dissolution.

2° Elle indique le poids de sucre cristallisable contenu dans un litre de dissolution sucrée.

Pour les liquides qui ne renferment que du sucre cristallisable, et qu'on ne soumet pas à l'inversion, les deux dernières colonnes verticales A et B ont le caractère d'une table spéciale : les chiffres de la colonne A représentent les nombres fournis par l'observation directe, ceux de la colonne B expriment les poids en grammes de sucre cristallisable contenu dans un litre de liqueur. On voit, en effet, que le chiffre 100 de la colonne A correspond au chiffre 164,71 de la colonne B.

Pour les liquides qui renferment tout à la fois du sucre cristallisable et du glucose, le titre se déduit de l'effet auquel donne lieu l'inversion, effet que l'on rapporte tout entier au sucre cristallisable. La valeur totale de cet effet s'obtient par la somme ou la différence des deux degrés que la liqueur possède avant et après l'inversion, suivant que ces deux degrés sont de sens opposé ou de

même sens. La température à laquelle s'est faite l'observation de la liqueur intervertie ayant été notée avec soin, on cherche sur la colonne verticale correspondant à ce degré le chiffre qui se rapproche le plus de celui qui représente la somme totale de l'inversion ; puis, en suivant la ligne horizontale qui correspond à ce chiffre jusqu'à la rencontre des deux colonnes A et B, on y trouve l'indication du titre cherché. Le chiffre de la colonne A exprime les centièmes de sucre cristallisable que renferme la matière sucrée soumise à l'essai ; celui de la colonne B donne en grammes le poids de sucre cristallisable contenu dans un litre de la dissolution observée.

Exemple. — Une solution de mélasse, observée directement, a donné 65 degrés à droite ; après l'inversion, la température étant 26°, la même solution a donné 20 degrés à gauche. On demande quelle est sa richesse en sucre cristallisable.

La somme d'inversion $n + n'$ étant 85°, on cherche sur la colonne verticale correspondant à 26° le nombre qui se rapproche le plus de 85° ; on trouve 55° 1. On suit alors la colonne horizontale qui correspond à ce chiffre jusqu'à la rencontre des deux colonnes A et B. Le nombre 65, qui figure sur la première, indique que la mélasse essayée contient 65 pour 100 de sucre cristallisable. Le chiffre 107 que présente la seconde colonne exprime qu'il y a 107 grammes de ce sucre dans un litre de la solution observée.

Dosage du sucre dans l'urine des diabétiques. — Le diabète est une maladie caractérisée par des émissions d'urine très-abondantes, et par la présence, dans ces urines, d'une matière sucrée que l'on considère comme identique avec le sucre de fécule ou glucose dextrogyre. En effet, elle cristallise de la même manière ; elle donne lieu avec la levûre de bière aux mêmes produits de fermentation ; elle réduit la liqueur de Fehling dans la même proportion ; elle exerce enfin sur la lumière polarisée un pouvoir rotatoire de même sens et de même énergie (1).

(1) Cependant M. Claude Bernard considère le sucre de diabètes comme un sucre spécial produit par la transformation d'une matière glycogénique contenue dans le foie, et il lui donne, pour cette raison, le nom de *sucre de foie*. Sans insister ici sur les différences d'origine et de propriétés qui peuvent exister, en effet, entre le sucre de diabètes et le sucre de fécule, il nous suffit de savoir, pour la solution du problème qui nous occupe, que leurs caractères sont exactement les mêmes, et qu'ils exercent la même action sur le plan de polarisation de la lumière.

Le sucre qui est versé dans le sang, soit par l'alimentation, soit par la fonction glycogénique de certains organes, et en particulier du foie, est ordinairement brûlé dans l'organisme, et transformé complétement en acide carbonique et en eau. Il en résulte qu'à l'état normal, on n'en retrouve pas dans l'urine. Cependant, quand le sucre abonde dans le sang, quand sa proportion excède, par exemple, les trois centièmes du résidu sec fourni par ce liquide, la combustion devient incomplète, et la partie du sucre qui n'a pas été brûlé est éliminée par les reins.

Ici, toutefois, vient se placer une observation importante. Quelle que soit la nature du sucre introduit dans l'économie, qu'il soit à l'état de sucre de canne, de sucre interverti ou de toute autre espèce de sucre, on le retrouve toujours dans l'urine à l'état de glucose dextrogyre à pouvoir rotatoire $+ 53°$. Ce fait est digne de remarque; car, lorsque le sucre de canne est soumis, dans nos expériences, à l'action d'un acide ou du ferment glucosique de la levûre de bière, il se transforme, non pas en glucose dextrogyre, mais en glucose lévogyre à pouvoir rotatoire $- 26°5$.

L'observation optique a établi que la matière sucrée, qui existe dans l'urine des diabétiques, dévie le plan de polarisation de la lumière comme le sucre de fécule, et que son pouvoir rotatoire, rapporté au rayon jaune, doit être représenté, comme pour cette dernière substance, par le chiffre $[\alpha] j = +53°$.

Caractères des urines sucrées. — L'urine des diabétiques est ordinairement d'un jaune paille-pâle. Elle a une saveur sucrée, et une odeur qui se rapproche de celle du petit lait.

Sa densité est variable, mais, en général, supérieure à celle de l'urine normale. Tandis que celle-ci est représentée en moyenne par le chiffre 1,018, et excède rarement 1,025, l'urine des diabétiques, au contraire, possède, malgré son abondance ordinaire, une densité qui peut aller jusqu'à 1,050, et même au delà. Il résulte d'expériences faites en Angleterre par M. Henry, que la densité d'une urine peut, jusqu'à un certain point, donner l'indication de sa richesse en sucre. Si l'on suppose, en effet, une urine de cette espèce, contenant 43gr,55 de résidu sec par litre, et ayant

une densité de 1,020, on peut reconnaître que, pour chaque millième dont s'accroît la densité, le poids du résidu sec par litre s'augmente de 2gr,187. Par conséquent, si l'urine en question atteint une densité de 1,050, elle laissera par litre un poids de résidu sec représenté par 43gr,55 + (2,187 × 30) = 109gr,16. Il est à remarquer, toutefois, que le sucre n'est pas la seule substance à laquelle il convienne de rapporter la densité observée.

La présence du sucre dans l'urine des diabétiques s'accuse ordinairement par la propriété qu'elle a de fermenter au contact de la levûre de bière, et de réduire à l'ébullition la liqueur de Fehling. Ces caractères, cependant, n'ont pas le degré de certitude désirable, parce qu'on a observé que, dans le premier cas, une portion plus ou moins considérable de glucose se convertit en acide lactique, et que, dans le second, une partie de la liqueur cupropotassique est réduite par des principes étrangers au sucre, notamment par l'acide urique.

Lorsque la quantité de sucre est trop faible pour être décelée par l'un ou l'autre de ces deux procédés, on peut constater sa présence par la méthode suivante : on évapore au bain-marie quelques gouttes d'urine, et, après avoir arrosé le résidu avec l'acide sulfurique étendu de six fois son volume d'eau, on échauffe doucement : la masse ne tarde pas à noircir.

L'urine diabétique se reconnaît encore à la coloration brune qui se manifeste, lorsqu'après avoir placé une goutte de cette urine sur un morceau de mérinos blanc, trempé, plusieurs jours avant l'essai, dans une dissolution concentrée de bichlorure d'étain, on chauffe l'étoffe au-dessus de quelques charbons.

Mais le moyen le plus rapide, et en même temps le plus certain de reconnaître la présence du sucre dans l'urine, consiste à introduire celle-ci dans le tube du saccharimètre, et à observer l'effet qu'elle produit sur la lame biquartz. L'égalité des teintes se maintient-elle, malgré l'interposition du tube? c'est que l'urine observée ne contient pas de sucre. Au contraire, les deux couleurs deviennent-elles tout à coup distinctes? c'est que l'urine interposée renferme du glucose. Et ici, le résultat peut être affirmé avec certitude, car le glucose est réellement la seule substance qui, dans une pareille urine, puisse modifier les plans de la lumière polarisée.

Extraction de la matière sucrée. — Pour extraire le sucre de l'urine, on fait évaporer celle-ci au bain-marie, et on reprend le résidu par de l'alcool à 70° qui dissout la matière sucrée. On décolore la liqueur par le noir animal, on la rapproche par évaporation jusqu'en consistance sirupeuse, et on la maintient pendant longtemps à une basse température. Le sucre se dépose en mamelons; on le lave avec de l'alcool absolu, et on le purifie par de nouvelles cristallisations.

On peut encore extraire le sucre par un autre procédé qui consiste à traiter l'urine par un excès de sous-acétate de plomb liquide. On filtre pour séparer le précipité formé, puis on se débarrasse de l'excès de sel de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur, filtrée de nouveau, et concentrée par évaporation, abandonne à la longue des cristaux mamelonnés de matière sucrée.

Dosage par les moyens optiques. I. *Procédé du polarimètre.* — Le sucre qui existe dans l'urine des diabétiques ayant exactement le même pouvoir rotatoire que le sucre de fécule ou glucose dextrogyre, sa proportion devient facile à apprécier; car elle s'obtient par la formule générale $p = \frac{a V}{l [\alpha] j}$, formule dans laquelle a représente la déviation angulaire, pour l'épaisseur l et pour la teinte sensible; V le volume d'urine qui contient le poids p de matière sucrée, et $[\alpha] j$ le pouvoir rotatoire de cette matière sucrée, rapporté au rayon jaune.

La seule difficulté est de décolorer parfaitement l'urine, le résultat ne pouvant avoir la précision désirable qu'à la condition d'observer sous une grande épaisseur, et la grande épaisseur ayant pour effet d'exalter la faible coloration qui pourrait rester encore dans l'urine. Voici du reste le procédé opératoire :

1° On introduit 200 grammes d'urine dans un verre à pied, et on y fait tomber goutte à goutte du sous-acétate de plomb liquide, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de ce réactif ne produise plus le moindre précipité (1). On filtre alors, et on ajoute au liquide ainsi clarifié la moitié de son volume de noir animal lavé. La décoloration s'effectue d'une manière complète, et on obtient, après

(1) On peut admettre, sans erreur trop sensible, que le volume de l'urine n'a pas été modifié par ce traitement, car si, d'une part, l'addition du réactif tend à augmenter légèrement ce volume, d'autre part l'élimination du précipité tend à le diminuer.

cette seconde filtration, un liquide qui est tout à la fois limpide et incolore.

2° On remplit de ce liquide le long tube du polarimètre (*tube de 5 décimètres*), et on procède à l'observation :

Soit a la déviation angulaire qu'éprouve, dans cette condition, le plan de polarisation du rayon jaune; soit p le poids du sucre à pouvoir rotatoire $+ 53°$ qui se trouve dans 1000^{cc} ou un litre d'urine, on a évidemment la relation :

$$p = \frac{a \times 1000}{5 \times 53},$$

formule dans laquelle tout est connu, à l'exception de p qui se déduit ainsi avec une très-grande exactitude.

II. *Procédé du saccharimètre.* — L'emploi du saccharimètre exige, comme celui du polarimètre, que l'urine observée soit limpide et incolore : il faut donc commencer par lui faire subir le traitement que nous avons précédemment indiqué, au moyen du sous-acétate de plomb liquide et du charbon animal.

Le pouvoir rotatoire du sucre de diabètes étant à celui du sucre de canne comme 53° : 73° 8, ou comme 73 : 100, il en résulte que, pour produire le même effet que le sucre de canne, son poids doit être les $\frac{100}{73}$ de celui de ce dernier sucre. Par conséquent, une rotation de 100 divisions sur l'échelle de l'instrument doit correspondre à $164^{gr},71 \times \frac{100}{73}$ ou à 225 grammes de glucose par litre, ce qui donne une proportion de $2^{gr},25$ pour chaque division du compensateur. Le procédé se réduit alors au mode opératoire suivant :

1° Clarifier et décolorer l'urine que l'on veut observer en la traitant alternativement par le sous-acétate de plomb liquide et par le charbon animal, ainsi qu'il a été dit pour le dosage par le polarimètre.

2° Introduire le liquide clarifié et complétement décoloré dans le tube de 20 centimètres (1) du saccharimètre.

3° Interposer le tube entre le polariseur et l'analyseur, à la

(1) Nous supposons ici que le sous-acétate de plomb n'a été ajouté qu'en quantité strictement nécessaire, et que le volume de l'urine n'a pas été modifié par ce traitement.

place qui lui est réservée. L'observation fera immédiatement connaître si l'urine contient ou ne contient pas de sucre, suivant que les deux moitiés de la lame biquartz auront perdu ou conservé l'égalité de leurs teintes.

4° Dans le cas où l'égalité des teintes a été rompue, tourner le bouton du compensateur de manière à faire marcher le vernier de l'échelle vers la gauche, et continuer ainsi jusqu'à ce qu'on obtienne, pour la plaque à deux rotations, la même teinte qu'avant l'interposition de l'urine. Noter enfin le nombre *n* des divisions indiquées par le vernier, lorsque ce résultat est obtenu.

5° Chaque division de l'échelle correspondant à $2^{gr},25$ de matière sucrée, le poids *p* de sucre contenu dans 1 litre d'urine sera donné par la formule très-simple : $p = n \times 2^{gr},25$.

L'essai des urines sucrées par les moyens optiques se fait avec une très-grande facilité. Chaque dosage n'exige guère plus de dix minutes, et l'on peut suivre ainsi la marche du diabète dans ses phases les plus variées. C'est donc un des plus grands services que la physique puisse rendre à la médecine, puisqu'elle l'éclaire à tout instant sur le progrès ou l'affaiblissement de la maladie qu'il s'agit de combattre.

TRENTE-HUITIÈME MANIPULATION

Déterminer par les procédés optiques la proportion relative des diverses espèces de sucre contenues dans le miel, en s'aidant des résultats fournis par la fermentation et par la liqueur de Fehling.

Tous les travaux qui ont été entrepris sur la matière sucrée du miel conduisent à admettre que cette matière sucrée est formée de trois sucres fermentescibles, savoir :

1° Un sucre cristallisable, ayant toutes les propriétés du sucre de canne, déviant, comme lui, le plan de polarisation vers la droite, s'intervertissant, comme lui, sous l'action des acides et des fer-

ments, et résistant, d'ailleurs, à l'action de la liqueur de Fehling, même alors que ce réactif est porté à la température de son ébullition.

Ce sucre, que l'on peut considérer comme identique avec le sucre de canne à pouvoir rotatoire + 73°,8, n'existe jamais dans le miel qu'en petite quantité, bien qu'on puisse le considérer comme la véritable origine de la matière sucrée qui s'y trouve contenue. C'est qu'en effet il y est accompagné par des principes de nature très-diverse, tels qu'un acide libre, une matière azotée, etc., qui, en agissant sur lui d'une manière continue, le transforment en glucose, en lui faisant perdre tout à la fois sa faculté de cristalliser, son pouvoir rotatoire dextrogyre et sa résistance à l'action du réactif cupropotassique.

Cette transformation du sucre de canne est quelquefois complète, comme l'a reconnu Soubeiran (1), mais le plus ordinairement elle n'est que partielle; en sorte que, dans les expériences qui ont pour but la recherche de ce sucre, on peut encore, sinon l'extraire avec toutes les propriétés qui le caractérisent à l'état isolé, au moins constater sa présence par les réactions les plus positives et les plus certaines. On peut même effectuer son dosage en combinant les indications fournies par la liqueur de Fehling et par le polarimètre ; on reconnaît alors que, si le sucre de canne existe en quantité très-sensible dans le miel nouveau, tel qu'il s'écoule des ruches au moment de la récolte, sa proportion est, au contraire, très-faible dans le miel ancien, surtout dans le miel de qualité inférieure, où il se trouve remplacé par les produits ordinaires de sa transformation glucosique.

2° Un sucre d'apparence grenue qui, primitivement dissous dans la masse liquide du miel, s'en sépare de lui-même avec le temps, en prenant la forme mamelonnée qui appartient au sucre de raisin. Cette seconde espèce de sucre peut être obtenue à l'état de pureté : il suffit d'étendre le miel ainsi concrété sur des briques poreuses ou sur des plaques épaisses de porcelaine dégourdie. Au bout de quelques jours, toute la partie liquide du miel a disparu, et on ne retrouve sur les plaques qu'une masse solide constituée par un réseau compact de cristaux grenus et mamelonnés. On

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, XVI, 259.

traite ces cristaux par six fois leur poids d'alcool à 90° C.; on porte le mélange à la température du bain-marie, et, après avoir décoloré la solution par une petite quantité de charbon animal, on la filtre et on l'abandonne au refroidissement dans un lieu tranquille. Elle fournit des cristaux d'une blancheur éclatante, que l'on dessèche en les exposant, pendant quelques heures, dans le vide de la machine pneumatique, au-dessus de l'acide sulfurique.

Ce sucre a toutes les propriétés du sucre de fécule, improprement appelé *sucre de raisin*. Il réduit directement la liqueur de Fehling, et dévie vers la droite le plan de polarisation de la lumière. Son pouvoir rotatoire est exprimé par $[\alpha]_j = +53°$. Les acides ne peuvent en modifier ni le sens, ni l'énergie.

3° Un sucre liquide, incristallisable, déliquescent, analogue au sucre interverti dont il se distingue, toutefois, par deux caractères essentiels : 1° par la faculté qu'il a de se maintenir liquide et de ne pouvoir donner lieu, même au bout d'un temps très-long, à une séparation de sucre grenu ou sucre de fécule ; 2° par la propriété qu'il possède de dévier le plan de polarisation vers la gauche avec une énergie toute particulière et de beaucoup supérieure à celle que possède le sucre interverti. On ne l'a pas obtenu jusqu'ici complétement exempt de glucose dextrogyre ; en sorte que son pouvoir rotatoire a toujours été trop faible ; mais il y a tout lieu de croire que, si l'on parvenait à l'obtenir à l'état de pureté, on lui trouverait le pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = -106°$, qui a été reconnu comme appartenant à la partie liquide du sucre de fruit désigné aujourd'hui sous le nom de *lévulose*.

D'après ces considérations, qui résultent des travaux entrepris jusqu'ici sur la matière sucrée du miel, nous admettrons que cette matière sucrée est formée de trois sucres distincts, savoir :

Sucre de canne	à pouvoir rotatoire.	+ 73° 8
Glucose dextrogyre	—	+ 53°
Glucose lévogyre	—	— 106°

Le problème qui fait l'objet de cette manipulation consiste à effectuer le dosage séparé de ces trois sucres. Voici la marche qu'il convient de suivre :

1° Doser la matière sucrée totale par fermentation, et, comme

contrôle, effectuer le même dosage par la liqueur de Fehling. On a ainsi la somme des trois sucres, évalués tous trois en glucoses réducteurs de la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

2° Déterminer le sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$, soit par les procédés optiques, qui ont été appliqués à la mélasse dans la manipulation précédente, soit par la différence que présentent les deux actions exercées par la liqueur de Fehling sur le miel pur et sur le miel interverti.

3° La somme des deux glucoses étant nécessairement représentée par l'excès de la matière sucrée totale sur le sucre de canne, déduire leur proportion relative de l'action que leur mélange exerce sur la lumière polarisée dans des conditions de dilution et de longueur de tube parfaitement déterminées. Si chacun de ces deux sucres possède réellement le pouvoir rotatoire que nous lui avons attribué, on aura toutes les données nécessaires à la solution du problème.

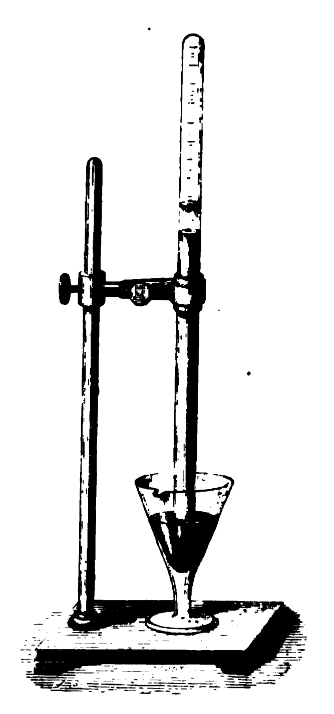


Fig. 237. — Appareil pour doser le sucre par la fermentation.

I. *Dosage de la matière sucrée totale.* — 1° *Par fermentation.* — Dans un tube gradué rempli de mercure et renversé sur le mercure (fig. 237), on introduit 1 gramme de miel pesé très-exactement et délayé avec un peu de levûre de bière dans une très-petite quantité d'eau. L'appareil étant placé dans une étuve chauffée vers 30°, la fermentation ne tarde pas à s'y produire : elle se montre d'abord très-active, puis bientôt elle se ralentit, et, au bout de deux jours, elle est complétement terminée.

On mesure alors le volume du gaz dégagé, en ayant soin de lui faire subir toutes les corrections nécessaires. On admet qu'à la température de + 10° et à la pression de $0^{m},760$, chaque centimètre cube d'acide carbonique correspond sensiblement à $0^{gr},004$ de

glucose sec $C^{12}H^{12}O^{12}$. Si donc l'on représente par V le nombre de centimètres cubes d'acide carbonique dégagé par 1 gramme de miel, V. $0^{gr},004 \times 100$, ou plus simplement V. $0^{gr},4$ exprime la proportion en centièmes de matière sucrée contenue dans le miel.

2° *Par la liqueur de Fehling.* — Dans un petit ballon jaugé, on introduit successivement 1 gramme de miel, 1 gramme d'acide chlorhydrique dilué, et la quantité d'eau nécessaire pour compléter très-exactement 100 centimètres cubes de dissolution. On porte cette dissolution à la température de 80°, et on l'y maintient pendant dix minutes. Toute la matière sucrée se trouve dès lors dans la solution à l'état de sucre réducteur.



Fig. 238. — Appareil de dosage du sucre par la liqueur cupro-alcaline.

D'autre part, on introduit dans un petit ballon en verre bien blanc 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling parfaitement titrée (1), que l'on étend de 40 centimètres cubes d'eau distillée. On chauffe graduellement ce liquide, et, quand il est parvenu à l'ébullition, on y verse goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, la solution

(1) On a donné plusieurs formules de liqueur de Fehling. Celle qui nous a paru la meilleure se prépare de la manière suivante :

Sulfate de cuivre cristallisé. . .	40	grammes.
Eau distillée..................	160	—

Faites une première solution.

Soude caustique solide........	130	—
Tartrate neutre de potasse.....	160	—
Eau distillée..................	600	—

Faites une seconde solution.

On mêle parfaitement ces deux solutions, et on ajoute au mélange la quantité d'eau nécessaire pour former $1154^{cc},4$ de liqueur à + 15°.

10 centimètres cubes de cette liqueur sont entièrement décolorés par $0^{gr},048$ de glucose sec, $C^{12}H^{12}O^{12}$. On vérifie ce titre au moyen d'une solution au centième de

de miel de l'opération précédente. Le liquide se trouble. Le cuivre réduit par la matière sucrée se dépose graduellement à l'état de protoxyde de cuivre, et la couleur bleue de la solution va sans cesse en s'affaiblissant. A chaque nouvelle addition d'eau sucrée, on a soin d'agiter le mélange pour favoriser la réaction chimique; et quand enfin, l'oxyde de cuivre étant complétement précipité, le liquide qui surnage le dépôt en est arrivé à ce point de ne plus présenter la moindre trace ni de bleu, ni de vert, on arrête l'opération, et on lit sur la burette le nombre *n* des divisions correspondant à la solution dépensée.

La solution totale contenant 1 gramme de miel et occupant un volume qui correspond à 1000 divisions de la burette, il est évident que $1^{gr} \times \frac{n}{1000}$ représente le poids p de miel contenu dans la solution dépensée. D'un autre côté, ce poids p de miel ayant réduit complétement 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, correspond, par cela même, à $0^{gr},048$ de glucose. En sorte que l'on peut poser la proportion $p : 0^{gr},048 :: 100 : x$. Le poids total de matière sucrée contenue dans 100 grammes de miel est donc donné par la formule très-simple : $x = \frac{0^{gr},048 \times 100}{p}$.

II. *Dosage du saccharose.* — A. *Saccharimètre et table de Clerget.* — 1° On pèse $16^{gr},471 \times 9 = 148^{gr},25$ de miel, et on les fait dissoudre dans l'eau de manière à compléter $100^{cc} \times 3 = 300$ centimètres cubes de dissolution. On a ainsi une solution trois fois plus forte que celle à laquelle se rapporte la table de Clerget. Il faudra donc diviser par 3 l'indication fournie par cette table.

2° On ajoute à la solution, toujours plus ou moins colorée, une forte proportion de noir animal (un demi-volume environ); on agite pendant une heure, puis on filtre.

3° La liqueur limpide et incolore est introduite dans le tube de 20 centimètres du saccharimètre de Soleil. L'égalité des teintes de la lame biquartz est immédiatement rompue. On note le nombre *n* de degrés dont le vernier doit marcher vers la gauche pour qu'elle se trouve rétablie. Ce nombre *n* représente le résultat de l'observation directe.

sucre candi bien cristallisé et bien sec, que l'on intervertit par un acide, et que l'on verse goutte à goutte dans la liqueur de Fehling bouillante, jusqu'à ce qu'il en ait opéré la décoloration complète.

4° On introduit dans le petit ballon à inversion 50 centimètres cubes de liqueur et 5 centimètres cubes d'un mélange à poids égaux d'acide chlorhydrique et d'eau; on maintient ce ballon pendant dix minutes dans un bain-marie chauffé à 80°, puis on le laisse refroidir, et on verse le liquide dans le tube d'essai de 22 centimètres.

5° Ce tube étant interposé entre le polariseur et l'analyseur, on observe le nombre n' de degrés dont le vernier doit se mouvoir, soit à droite, soit à gauche (1), pour que l'égalité des teintes soit rétablie. On note en même temps la température t du liquide au moment de l'observation.

6° En comparant les résultats de ces deux observations successives, on en déduit la proportion de sucre de canne contenue dans le miel.

L'effet de l'inversion est représenté par $n + n'$, si le vernier a marché en sens contraire, et par $n - n'$, s'il a marché dans le même sens. Il n'y a donc qu'à se reporter à la table de Clerget, où la proportion de sucre de canne se trouve établie pour tous les effets d'inversion et pour toutes les valeurs de t. Il faut seulement se rappeler que, la solution étant trois fois plus riche, l'indication fournie est trois fois trop forte et doit être divisée par 3.

B. *Liqueur de Fehling.* — Ayant introduit dans un ballon 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling étendue de 40 centimètres cubes d'eau distillée, on porte le liquide à l'ébullition et on y verse goutte à goutte, à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube, une solution de miel au centième (1 gramme de miel pour 100 centimètres cubes de solution). Quand la décoloration est complète, on note le nombre n des divisions dépensées. D'après le titre de la solution formée, 100 grammes de miel correspondent à 100 000 divisions de la burette. Si donc n de ces divisions contiennent $0^{gr},048$ de glucose réducteur, les 100 000 divisions renfermeront nécessairement un poids de glucose exprimé par la formule :

$$0^{gr},048 \times \frac{100,000}{n} = x$$

En ajoutant à la solution précédente un dixième en volume

(1) Quand le miel sur lequel porte l'observation renferme à la fois peu de sucre de canne et peu de glucose lévogyre, l'effet de l'inversion est faible, et il peut arriver que le sens de la rotation ne soit pas modifié.

d'acide chlorhydrique étendu, et soumettant le mélange pendant dix minutes à une température de 80°, on convertit le sucre de canne en glucose et on augmente proportionnellement la puissance réductive de la solution. Le nombre n' des divisions nécessaires pour réduire complétement 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling est donc plus petit que n.

Si l'on observe que les 100 grammes de miel, par suite de l'addition de l'acide, correspondent, dans ce nouveau cas, à 110,000 divisions de la burette, on trouve que le poids de glucose x' contenu dans les 100 grammes de miel après l'inversion est donné par la formule :

$$0^{gr},048 \times \frac{100,000}{n'} = x'$$

$x' - x$ représente le poids de glucose qui, pendant l'inversion, s'est formé aux dépens du sucre de canne contenu dans 100 grammes de miel. Et comme en pareil cas 171 grammes de sucre de canne fournissent 180 grammes de glucose, la proportion de sucre de canne contenue dans 100 grammes de miel se trouve finalement représentée par : $(x' - x) \times \frac{171}{180}$.

Proportion relative des deux glucoses (dextrogyre et lévogyre). — Quoiqu'il n'y ait que peu d'intérêt à connaître la proportion relative des deux glucoses qui accompagnent le sucre de canne dans le miel, nous pouvons donner le moyen d'effectuer cette détermination, ne fût-ce que pour compléter les données de l'analyse relative à la matière sucrée qui s'y trouve contenue.

Le poids total de ces deux glucoses nous est déjà donné par les déterminations qui précèdent : 1° par la différence entre la proportion de sucre de canne et celle de la matière sucrée totale; 2° par l'action directe que la solution de miel exerce sur le réactif cupropotassique avant que le sucre de canne qu'elle contient ait été transformé en glucose par l'inversion.

La question se trouve donc déjà très-simplifiée : elle peut être considérée comme réduite à ces termes : étant donné un mélange de glucose dextrogyre à pouvoir rotatoire r et de glucose lévogyre à pouvoir rotatoire r', déterminer la proportion relative pour laquelle chacun d'eux entre dans un poids p de ce mélange?

Représentons par x la proportion de glucose dextrogyre qui

entre dans le poids p de mélange, celui du glucose lévogyre le sera nécessairement par $p - x$.

Faisons dissoudre le poids p du mélange dans une quantité d'eau telle que l'on ait un volume V de dissolution. Celle-ci étant décolorée et filtrée, introduisons-la dans un tube de longueur l, et observons la déviation angulaire a qu'elle fait éprouver au plan de polarisation du rayon jaune, la température restant invariablement la même (+ 15°).

Cette déviation a exprime nécessairement la résultante des deux actions exercées séparément par chacun des deux glucoses dans les conditions de dilution et de longueur de tube où il se trouve placé. Par conséquent :

$\frac{xlr}{V}$ .... représente la déviation dextrogyre.

$\frac{(p-x)lr'}{V}$ ... représente la déviation lévogyre.

On a donc l'égalité :

$$\frac{xlr}{V} - \frac{(p-x)lr'}{V} = a$$

Si l'on multiplie les deux termes de l'équation par V, il vient :

$$xlr - plr' + xlr' = aV$$

D'où l'on tire :

$$x(lr + lr') = aV + plr'$$

et finalement :

$$x = \frac{aV + plr'}{l(r + r')}$$

La proportion x de glucose dextrogyre étant ainsi connue, on en déduit celle du glucose lévogyre qui se trouve nécessairement égale à $p - x$.

Le calcul qui précède suppose que la solution soumise à l'observation optique ne renferme qu'un mélange de deux glucoses, l'un dextrogyre à pouvoir rotatoire + 53°, l'autre lévogyre à pouvoir rotatoire — 106° ; et en effet, c'est à cette condition seulement que la déviation angulaire a peut être considérée comme la résultante de leurs deux actions. Or dans l'essai pratique, c'est le miel lui-même que l'on soumet à l'observation, c'est-à-dire un mélange qui renferme, outre les deux glucoses dont il s'agit, une quantité

plus ou moins considérable de sucre de canne à pouvoir rotatoire $+ 73°8$. L'effet observé est donc plus complexe, mais ce n'est là qu'une complication apparente.

Supposons un poids de miel P dissous dans l'eau de manière à former le volume V, et admettons que cette solution, observée dans un tube de longueur l, donne lieu à une déviation angulaire A. Les essais antérieurs ayant appris que dans un poids P de miel il y a un poids P' de matière sucrée totale et que le sucre de canne entre pour un poids p' dans ce sucre total, il devient évident que les deux glucoses qui accompagnent le sucre de canne ont leur poids représenté par $P' - p' = p$.

De même on peut déduire de la déviation totale A celle qui appartient au sucre de canne et que l'on peut calculer facilement, puisqu'on a tous les éléments de ce calcul $\left(\frac{p' l r''}{V} = a'\right)$; dès-lors $A - a'$ est la déviation angulaire qui appartient aux deux glucoses, et que nous avons représentée par a dans l'expression qui précède.

Ayant ainsi le poids p du mélange des deux glucoses et la déviation a qu'il imprime au plan de polarisation du rayon jaune dans les conditions de dilution et de longueur de tube où il se trouve placé, on rentre dans l'énoncé de la question qui précède, et la proportion relative des deux sucres se détermine par les moyens que nous avons exposés.

Une pareille détermination peut avoir de l'intérêt dans certains cas, particulièrement lorsqu'il s'agit d'apprécier la falsification du miel. Le sucre de fécule ou glucose dextrogyre est la matière qui sert le plus ordinairement à opérer cette falsification. On a coutume de la reconnaître par l'oxalate d'ammoniaque et le chlorure de baryum qui décèlent le sulfate de chaux dont le sucre de fécule est toujours accompagné. Mais les indications fournies par le procédé optique sont également précieuses, et elles ont le très-grand avantage de porter sur le glucose lui-même, et non sur un produit accessoire de sa fabrication.

Si, comme il y a tout lieu de le croire, les deux glucoses qui existent dans le miel proviennent de la transformation qu'a éprouvée le sucre de canne sous l'influence prolongée des acides et des ferments, leur proportion relative doit être celle qui correspond au sucre interverti, c'est-à-dire à un mélange formé par des poids

égaux de glucose dextrogyre et de lévulose : c'est en effet ce que montre l'expérience au moins pour les miels qui n'ont été ni altérés, ni falsifiés. Mais lorsque le sucre de fécule y a été ajouté frauduleusement, l'effet dextrogyre devient prédominant et prédomine d'ailleurs d'autant plus que la proportion ajoutée est elle-même plus considérable.

Il est bon de remarquer cependant qu'une faible prédominance dans l'effet dextrogyre ne suffirait pas pour établir la preuve de la sophistication par le sucre de fécule. On sait en effet que les deux glucoses dont il s'agit n'offrent pas la même résistance aux agents de décomposition qui les accompagnent dans le miel : leur proportion relative doit donc se modifier avec le temps, et l'observation montre que c'est le glucose dextrogyre qui présente la stabilité la plus grande. C'est là une circonstance qui, si elle était méconnue ou insuffisamment appréciée, pourrait induire en erreur sur la véritable nature du miel soumis à l'observation.

TRENTE-NEUVIÈME MANIPULATION

Faire l'essai du lait par les moyens que la physique enseigne. Déterminer principalement les proportions d'eau, de beurre et de sucre de lait qui s'y trouvent contenues.

Le lait qui se consomme dans les villes est souvent l'objet de fraudes dont la plus commune consiste à lui enlever sa crème et à l'étendre d'eau. Ainsi falsifié, il devient moins opaque, moins consistant, et il acquiert une teinte bleuâtre qui se manifeste surtout sur les parois des vases qui le renferment. C'est en vue de lui rendre son apparence primitive que les fraudeurs ont imaginé d'y mêler des substances très-diverses, telles que du *sucre de fécule*, de *l'amidon*, de *la dextrine*, *des matières gommeuses*, du *jaune d'œuf*, du *caramel*, de *l'extrait brun de chicorée*, de *la cassonade*, de *la gélatine*, etc., etc.

L'addition de ces substances au lait peut en effet rétablir jusqu'à un certain point son aspect normal. Mais, outre qu'elles altè-

rent d'une manière plus profonde encore la proportion de ses principes essentiels, elles ont aussi l'inconvénient de changer complètement sa nature chimique et de lui communiquer des qualités entièrement différentes de celles qu'il doit posséder à l'état pur.

L'essai du lait par les moyens physiques comporte trois déterminations :

1° la détermination de l'eau;

2° celle du beurre;

3° celle du sucre de lait.

L'analyse chimique est certainement le moyen le plus exact et le plus sûr d'obtenir ces trois déterminations. Mais elle est longue à s'effectuer, et elle ne fournit le plus souvent ses résultats que lorsque le lait dont elle fait connaître la composition est déjà consommé. Au contraire, les procédés physiques sont d'une exécution prompte; et s'ils ne conduisent pas à des résultats rigoureux et précis, ils ont du moins l'avantage d'être simples dans leur emploi et faciles dans leur application.

§ 1. — Détermination de l'eau.

Quand le lait est pur, il contient en moyenne 87 pour 100 d'eau, et sa densité, quoique variable, est toujours comprise entre 1,027 et 1,037 (1). Si on l'étend d'eau, sa densité s'abaisse en raison de l'eau ajoutée. Il devient donc facile de connaître la proportion de celle-ci par une simple détermination de la densité du lait.

Lactodensimètre. — Plusieurs instruments conduisent à une détermination prompte et facile de la densité du lait. Mais celui qui a été imaginé par Quévenne, et qui porte le nom de lactodensimètre, présente des avantages particuliers. C'est un aréomètre à poids constant, construit d'après les principes ordinaires de la graduation des densimètres. On a réglé son échelle de manière à l'appliquer au cas spécial du lait, et on a restreint l'étendue de ses indications afin de les rendre plus sensibles.

Le lactodensimètre (fig. 239) est lesté de telle sorte que l'extrémité supérieure de sa tige affleure dans un liquide ayant une densité égale à 1,014, et ses dimensions sont tellement calculées

(1) La densité moyenne du lait non écrémé est de 1,031; celle du lait écrémé est de 1,033.

gères telles que du sucre, de la gomme, de la dextrine, etc..., on comprend que le lait puisse en contenir des quantités considérables sans que le lactodensimètre accuse aucun changement appréciable dans le chiffre de la densité. L'instrument n'a d'autre avantage en pareil cas que celui de servir de régulateur à une falsification qu'il ne peut plus déceler (1).

D'après ces considérations, les données densimétriques ne peuvent avoir de signification réelle qu'autant qu'on les combine avec les autres résultats fournis par l'essai du lait ; et si elles constituent parfois des indices précieux pour juger de l'état de dilution de ce liquide, c'est à la condition qu'il n'aura pas subi d'autre manipulation que celle qui consiste à le priver de sa crême et à l'étendre d'eau ordinaire en quantité plus ou moins considérable.

§ 2. — Détermination du beurre.

On peut admettre que la qualité du lait dépend essentiellement de la quantité de beurre qu'il renferme, toutes les fraudes qu'on lui fait subir, soit en l'écrémant, soit en l'étendant d'eau, ayant pour résultat de diminuer la proportion de ce principe immédiat.

Trois procédés sont en usage lorsqu'on veut obtenir une évaluation rapide du beurre ou de la matière grasse contenue dans le lait. A ces trois procédés correspondent trois instruments distincts : le *crémomètre*, le *lactoscope* et le *lactobutyromètre*.

Crémomètre. — Le crémomètre (fig. 241) n'est autre chose qu'une éprouvette à pied, ayant un diamètre intérieur de 38 millimètres environ. Sur sa paroi extérieure se trouvent marquées 100 divisions qui représentent, à partir du fond du vase, 100 parties d'égale capacité.

On introduit dans cette éprouvette le lait qu'il s'agit d'essayer en ayant soin que son niveau affleure exactement la 100e division, puis on l'abandonne au repos, dans un lieu frais, pendant 15 à 18 heures. La crème monte à la surface et y forme une couche

(1) Les marchands peu consciencieux qui font métier de frauder le lait, possèdent eux-mêmes des lactodensimètres qui leur sont très-utiles dans leur coupable industrie. Après avoir écrémé le lait et l'avoir étendu d'eau dans une proportion plus ou moins considérable, ils y ajoutent une solution concentrée de sucre de lait, jusqu'à rétablir la densité normale, et c'est cette densité normale qu'ils ont soin de vérifier à l'aide de leur instrument.

dont on peut mesurer l'épaisseur, cette couche ayant une couleur et une opacité qui la distinguent nettement du liquide séreux au-dessus duquel elle se trouve. Le lait de bonne qualité ne doit pas donner moins de 10 pour 100 de crème, c'est-à-dire que celle-ci doit occuper au moins 10 divisions de l'éprouvette (1).

Inconvénients. — L'emploi du crémomètre présente deux inconvénients graves :

1° Il ne donne ses indications qu'au bout de 15 à 18 heures, temps beaucoup trop long pour des essais rapides comme ceux que la présente manipulation a en vue d'effectuer. L'expérience a montré, de plus, que la rapidité avec laquelle la crème se sépare varie selon la grosseur des globules de matière grasse ; d'où résulte que la quantité de crème séparée au bout de 10 heures doit varier elle-même selon cette circonstance.

2° En supposant que le premier inconvénient n'existe pas, le résultat fourni par le crémomètre serait encore assez incertain, l'observation ayant appris que le volume de la crème séparée n'est pas toujours en rapport avec la proportion de beurre contenue dans le lait.

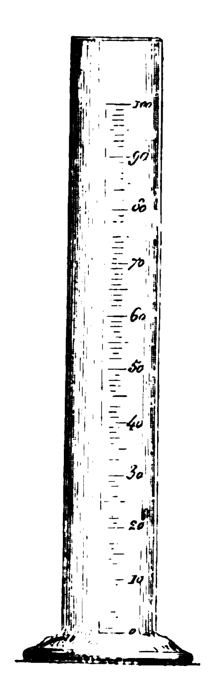


Fig. 241. — Crémomètre.

L'emploi du crémomètre n'a d'utilité réelle que par sa combinaison avec le lactodensimètre, dont il rend les indications plus significatives et plus sûres. En prenant successivement la densité du lait et celle du sérum qui s'est formé dans le crémomètre, on acquiert sur le lait essayé des notions beaucoup plus précises que celles qui résultent de la première observation faite seule et dans les conditions que nous avons indiquées.

(1) Dragendorff recommande de ne mettre de lait que jusqu'à la 50e division et de remplir ensuite l'éprouvette jusqu'au trait 100 avec de l'eau distillée contenant une petite quantité de bicarbonate de soude. La séparation des corps gras se fait mieux, et on n'a pas à redouter la coagulation partielle du caséum si le lait vient à s'aigrir pendant l'opération. Il est évident que, dans cette manière d'opérer, le résultat obtenu doit être multiplié par 2.

Lactoscope. — Le lactoscope, imaginé par M. Donné, est destiné, comme le crémomètre, à donner la richesse du lait en beurre. Il est basé sur l'opacité que les globules de matière grasse communiquent au lait, et sur ce fait qu'il faut une couche de ce liquide d'autant plus épaisse pour produire le même degré d'opacité qu'il y a moins de globules en suspension.

L'instrument (fig. 242) se compose essentiellement de deux tubes de lorgnette dans chacun desquels se trouve enchâssé un disque de verre parfaitement transparent et à faces exactement parallèles. Les deux tubes sont disposés de manière à pouvoir pénétrer l'un dans l'autre, au moyen d'une vis dont le pas est assez fin pour qu'un tour entier corresponde à une progression d'un demi-



Fig. 242. — Lactoscope de M. Donné.

millimètre seulement. On peut ainsi rapprocher ou éloigner les deux disques de verre de manière à les mettre en contact ou à intercepter entre eux un intervalle de longueur connue. A cet effet, celui des deux tubes qui se visse dans l'autre a sa circonférence divisée en 50 parties égales qui constituent les degrés de l'instrument. Un tour complet de la vis équivalant, ainsi que nous l'avons dit, à une progression totale d'un demi-millimètre ou $0^{mm},50$, chacune d'elles correspond isolément à un centième de millimètre, ou $0^{mm},01$.

C'est entre les deux lames à faces parallèles que se place le lait à essayer. On le mélange d'abord très-exactement pour que la crème qu'il contient se trouve répartie uniformément dans sa masse ; puis, à l'aide d'une petite cuiller en ivoire qui fait partie de l'appareil, on en remplit un godet en forme d'entonnoir qui communique par une fine ouverture avec l'espace compris entre les deux lames.

Lorsque, par un mouvement convenable de la vis, on vient à agrandir cet espace, l'air qui s'y trouve confiné diminuant de force élastique, la pression extérieure pousse le lait et le force à descendre; en sorte qu'on arrive très-facilement à intercepter entre les deux glaces de verre une couche de lait dont on peut à son gré faire varier l'épaisseur.

Ces dispositions étant prises, on observe à travers l'instrument une bougie allumée qui se trouve à un mètre au-devant de l'œil, dans un lieu complétement obscur. La couche de lait interposée n'ayant d'abord qu'une très-petite épaisseur, l'image de la bougie s'aperçoit très-nettement et très-distinctement. Mais à mesure que les glaces s'éloignent, l'image se couvre d'un voile de plus en plus épais; on ne distingue plus qu'une forme vague, et il arrive enfin un moment où la bougie est totalement éclipsée.

Lorsque ce terme est atteint, on n'a plus qu'à lire sur le cercle divisé le nombre de tours et la fraction de tour accomplis par la vis dans son mouvement rétrograde. Ce chiffre fait connaître le degré d'écartement des deux lames et, par suite, l'épaisseur de la couche de lait qu'elles interceptent.

Un bon lait doit être complétement opaque sous l'épaisseur d'un tiers de millimètre. Il doit donc marquer 33° 1/3 au lactoscope, puisque 33° 1/3 correspondent précisément à un intervalle d'un tiers de millimètre.

En considérant les globules graisseux ou la crème comme la seule cause de l'opacité du lait, on peut déduire sa proportion du degré marqué au lactoscope. Voici un tableau où cette relation se trouve indiquée pour quelques degrés :

		Poids de crème par litre.	Degré au lactoscope.
Lait de vache	léger	5gr	40° à 35°
—	ordinaire	5 à 10gr	35° à 30°
—	assez riche	10 à 15gr	30° à 25°
—	très-riche	15 à 20gr	25° à 20°
—	excessivement riche.	»	20° à 15°
—	très-faible	»	150° ou trois tours de vis.

Inconvénients.— Le lactoscope, par la simplicité de son usage, par la commodité de son emploi, par la rapidité des indications

qu'il fournit, paraît un instrument très-précieux pour l'essai du lait. Il peut en effet, dans la plupart des cas, fournir des renseignements très-utiles sur la bonne ou la mauvaise qualité de ce liquide alimentaire. Mais il ne faut pas oublier qu'il ne donne que des indices et que les résultats qu'on en peut déduire sont loin d'avoir le degré de certitude qu'on serait tenté tout d'abord de leur attribuer. On a observé en effet :

1° Que les indications du lactoscope ne sont pas toujours parfaitement comparables, et qu'elles peuvent même varier dans une étendue assez considérable, suivant la vue des observateurs;

2° Que les globules de beurre ayant un diamètre variable peuvent, sous le même poids, communiquer au lait une opacité très-différente;

3° Que parmi les principes constituants du lait le beurre n'est pas le seul auquel il doive son opacité, le caséum lui-même se trouvant en partie à l'état de suspension, surtout lorsque le lait est observé vingt-quatre heures seulement, et, à plus forte raison, trente-six heures après la traite ;

4° Que le lactoscope ne peut être d'aucun secours lorsque l'eau que l'on a ajoutée frauduleusement au lait a été broyée préalablement avec certaines substances, telles que des semences oléagineuses, de manière à former une émulsion plus ou moins épaisse, ayant un degré d'opacité comparable ou même égal à celui du lait.

Lactobutyromètre. — Le lactobutyromètre, imaginé par M. Marchand, de Fécamp, est destiné, comme le lactoscope, à donner rapidement la proportion de matière grasse contenue dans le lait. Le procédé qu'il comporte est basé sur ces trois circonstances :

1° Que le beurre est complétement soluble dans l'éther pur;

2° Qu'il est au contraire très peu soluble dans un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther;

3° Qu'en ajoutant au lait une très-petite quantité de soude caustique on prévient la coagulation du caséum, sans changer sensiblement les conditions de solubilité de la matière grasse.

Description de l'instrument. — Le lactobutyromètre consiste en un simple tube de verre (fig. 243) fermé à l'une de ses extrémités, ayant 10 à 11 millimètres de diamètre intérieur, et une capacité

totale de 35 centimètres cubes. On marque sur ce tube trois traits de jauge interceptant des capacités parfaitement égales et correspondant, à partir du fond du vase, le premier à 10 centimètres cubes, le second à 20 centimètres cubes, le troisième à 30 centimètres cubes. Le trait inférieur marqué par la lettre L limite le volume du lait soumis à l'essai, le trait intermédiaire portant la lettre E marque le niveau de l'éther qui doit être versé sur le lait, enfin le trait supérieur portant la lettre A fixe le volume d'alcool à 86° centigrades (1) qui doit être ajouté aux deux autres liquides. La capacité comprise entre les lettres E et A est partagée en dix parties égales qui constituent autant de centimètres cubes, et les trois divisions supérieures sont partagées elles-mêmes en dix parties égales dont chacune correspond à un dixième de centimètre cube ou, ce qui est la même chose dans les conditions de l'expérience, à un centième du volume du lait. Ces dixièmes de centimètre cube forment en réalité les degrés du lactobutyromètre : il y en a 30 au-dessous du trait A ; on en ajoute 10 semblables au-dessus du même trait, de manière à obtenir une échelle embrassant 40 degrés.

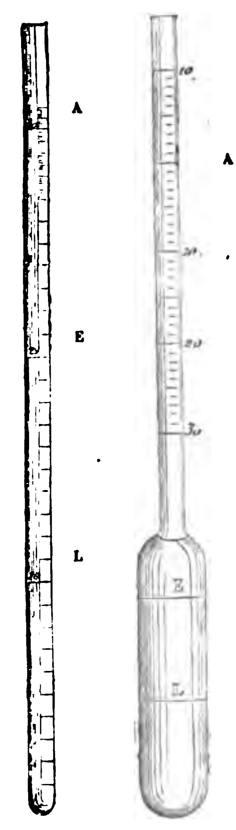


Fig. 243 et 244. — Lactobutyromètre de Marchand, sous ses deux formes.

Quelquefois on donne à l'appareil la forme représentée par la figure 244. Il consiste alors en un réservoir cylindrique de 53 à 54 centimètres cubes, surmonté d'un tube étroit jaugeant 8 à 10 centimètres cubes environ. On peut alors opérer sur une quantité

(1) Dans son premier mémoire, M. Marchand avait recommandé l'emploi de l'alcool à 90° centigrades. Mais il a reconnu depuis que cet alcool déterminait la précipitation d'une certaine quantité de matière caséeuse qui formait obstacle à la séparation du liquide éthéré. C'est pourquoi il a donné la préférence à l'alcool à 86° centigrades.

de lait deux fois plus grande. Les trois traits de jauge L, E, A, correspondent chacun à un intervalle de 20 centimètres cubes, et les divisions marquées sur le tube étant plus espacées que dans le précédent appareil, la lecture des degrés s'y fait plus facilement et les résultats obtenus acquièrent plus de précision.

Mode opératoire. — Le lait étant bien agité et la crème qu'il renferme étant uniformément répartie dans toute sa masse, on procède à l'essai de la manière suivante :

1° On introduit dans le tube la quantité de lait nécessaire pour affleurer au trait L ; on ajoute une goutte de dissolution de soude caustique marquant 1°33 au densimètre (1), puis on agite parfaitement le mélange.

2° On verse de l'éther pur sur le mélange précédent, de manière à affleurer le trait E, on bouche et on agite de nouveau.

3° On ajoute enfin l'alcool que l'on choisit à 86° centigrades, et qu'on introduit en quantité suffisante pour affleurer le trait supérieur A. On bouche parfaitement et l'on agite une troisième fois, de manière à diviser et même à dissoudre les caillots de caséum qui se sont d'abord formés.

4° On porte le tube d'essai dans un bain-marie chauffé à 43° environ (2), et on l'y maintient jusqu'à ce que la couche surnageante, devenue limpide et de couleur jaunâtre, soit nettement séparée du liquide inférieur qui a perdu lui-même presque complétement son opacité.

5° On lit sur le tube le nombre de centièmes occupés par la couche supérieure. Il faut opérer la lecture de bas en haut et s'arrêter au niveau inférieur du ménisque concave qui couronne la colonne huileuse. On cherche alors, dans le tableau dressé par

(1) Toutes les fois qu'on ajoute à du lait soit de l'alcool, soit de l'éther, on détermine la coagulation totale ou partielle du caséum qu'il renferme. Cette coagulation, si on la laissait se produire dans le cas actuel, aurait pour effet de s'opposer à la séparation facile et complète du beurre. En ajoutant au lait une seule goutte de soude caustique on évite cet effet, et on maintient le caséum dans l'état de dissolution qui est indispensable à la réussite de l'essai.

(2) Pour faciliter cette opération, M. Salleron a imaginé un étui en fer-blanc portant à sa partie inférieure un godet circulaire dans lequel on peut enflammer une petite quantité d'alcool. L'étui en fer-blanc étant rempli d'eau, celle-ci atteint assez promptement la température de 43°, et elle conserve cette température pendant un temps assez long pour permettre à la couche oléagineuse de se séparer complétement

M. Marchand, à quelle quantité de beurre correspond la quantité de matière grasse indiquée par l'instrument (1).

6° Pour mesurer d'une manière facile et sûre la hauteur de la couche de beurre qui s'est séparée, on se sert avec avantage d'un anneau métallique en cuivre qui se meut à frottement dur sur le tube de verre. Cet anneau a été divisé expérimentalement, et donne à simple lecture la quantité de beurre contenue dans un litre de lait. La première division porte 12gr,6 : c'est la quantité de beurre que le mélange d'alcool et d'éther retient en dissolution. La deuxième division porte 15 grammes, etc., etc.

L'essai d'un lait au lactobutyromètre ne dure pas en tout plus de 10 à 12 minutes. C'est donc un procédé simple et rapide, et l'exactitude des résultats qu'il fournit est suffisante dans la plupart des cas pour les besoins de la pratique.

Le lait ordinaire renferme en moyenne 36 grammes, et au minimum 30 grammes de beurre par litre. Tout lait commercial qui renferme moins de 30 grammes de beurre par litre devient par cela même suspect d'avoir été falsifié. Si l'on admet une tolérance de 3 grammes, on se trouve porté à rejeter le lait qui contient moins de 27 grammes ou qui ne marque pas 6° 2 au lactobutyromètre. Il ne faut pas oublier toutefois que le chiffre du beurre est variable, même dans le lait pur, et que par conséquent le dosage de la matière grasse, fût-il même très-exact, est insuffisant pour établir une conclusion positive sur la qualité du lait.

(1) Si l'on admet avec M. Marchand que la couche éthérée de beurre qui se sépare est constante dans sa composition pour toute l'étendue de l'échelle de l'instrument, et qu'il en est de même pour la quantité de beurre qui reste dissoute dans le liquide aqueux, on peut se passer de la table qu'il a dressée et se servir tout simplement, pour déterminer le titre du lait, de la formule $x = 1,26 + (n \times 2,33)$, formule dans laquelle x est le titre cherché, c'est-à-dire la quantité de beurre contenue dans un litre de lait essayé, et n le nombre de degrés qu'il marque à l'instrument.

Les coefficients 2,33 et 1,26 sont : le premier, la quantité en grammes de beurre existant dans chaque degré de l'instrument, et le second, la quantité qui reste en dissolution dans le liquide aqueux, le tout rapporté à un litre de lait. Si l'essai donne, par exemple, 10°, ou $n = 10$, la quantité de beurre contenue dans le lait sera : $x = 1,26 + (10 \times 2,33) = 36^{gr},9$ de beurre par litre. L'exactitude du résultat est tout à fait indépendante de la dimension du tube. Elle dépend uniquement de la précision avec laquelle on aura déterminé le nombre n, et surtout de l'exactitude des coefficients 2,33 et 1,26.

BUSSY, *Extrait d'un rapport sur le butyromètre* de M. Marchand (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, XXVI, 357).

§ 3. — DÉTERMINATION DU SUCRE DE LAIT.

Le dosage du sucre de lait forme un complément très-utile des précédentes déterminations. On peut l'effectuer d'une manière rapide et suffisamment exacte au moyen du saccharimètre, en suivant les indications données à ce sujet par M. Poggiale.

Principe. — Le sucre qui existe dans le lait, et qui porte le nom de *Sucre de Lait*, *Lactine*, *Lactose*, dévie vers la droite le plan de polarisation de la lumière. Son pouvoir rotatoire, rapporté au rayon jaune, est exprimé par le symbole $[\alpha] j = +60°2$. On peut calculer d'après cela qu'une solution de sucre de lait qui produit dans l'échelle du saccharimètre ordinaire une déviation de 100° renferme 20gr,19 de sucre de lait sous le volume de 100° ou 201gr,90 par litre (1).

Mode opératoire. — Le procédé comporte les manipulations suivantes :

1° On porte le lait à la température de 40° à 50°, et on y verse quelques gouttes d'acide sulfurique qui en déterminent la coagulation immédiate; on filtre.

2° On ajoute au liquide filtré une petite quantité de sous-acétate de plomb qui forme un précipité assez abondant, mais qui laisse en dissolution tout le sucre de lait qu'il s'agit de doser. On filtre de nouveau, et on obtient un liquide parfaitement transparent.

3° On introduit le sérum ainsi préparé dans un tube d'observation de 20 cent. de longueur, et on dispose celui-ci entre le po-

(1) Cette relation est facile à établir. Supposons deux solutions, l'une de sucre de canne, l'autre de sucre de lait, ayant la même action sur la lumière polarisée et exigeant toutes deux, pour être compensées par le quartz, un mouvement de 100° dans l'échelle du saccharimètre. Il est évident que pour un même volume des deux solutions, les quantités pondérales des substances dissoutes sont en raison inverse de leur énergie relative, ou, ce qui est la même chose, du pouvoir rotatoire qui appartient à chacune d'elles dans les conditions normales. Or l'expérience a appris que pour le sucre de canne dont le pouvoir rotatoire est + 73°,8, la solution qui dévie de 100° l'échelle du saccharimètre renferme 164gr,71 de ce sucre par litre. Il est donc nécessaire que la solution de sucre de lait qui agit avec la même intensité dans les mêmes conditions renferme par litre une quantité de cette substance représentée par l'équation :

$$164,71 \times \frac{73°8}{60°2} = 201^{gr},9.$$

lariseur et l'analyseur du saccharimètre, à la place qui lui est spécialement réservée pour l'observation.

4° L'égalité des teintes de la lame biquartz étant rompue par l'interposition du tube, on tourne le bouton du compensateur jusqu'à ce qu'elle soit complétement rétablie. On note alors le nombre *n* des divisions indiquées par le vernier.

5° Chaque division du compensateur correspondant à 2gr,019 de sucre de lait par litre (1), la richesse du sérum se trouve donnée par $n \times 2{,}019$. Par suite, $\frac{n \times 2{,}019}{1000}$ représente la richesse en lactine de chaque centimètre cube. Et comme d'après les expériences de M. Poggiale il y a à peu de chose près 923 grammes de sérum dans un litre de lait, la richesse de ce dernier liquide en lactine se trouve exprimée par $\frac{n \times 2^{gr},019}{1000} \times 923$.

Le lait renfermant en moyenne 50 grammes de sucre de lait par litre, le sérum devrait en contenir 54 grammes par litre et marquer 27° au saccharimètre, ou tout au moins 25°, car on accorde ordinairement une tolérance de 2 degrés. Or, il résulte d'observations faites en grand nombre et avec beaucoup de soin que le lait qui se vend dans le commerce marque rarement un degré supérieur à 23° : d'où l'on peut conclure que ce lait est toujours mélangé d'eau et que la proportion d'eau ajoutée est d'autant plus grande que le degré observé est plus éloigné du degré normal.

Notions complémentaires relatives aux essais du lait.—L'essai du lait présente pour le pharmacien un tel degré d'intérêt, que nous n'avons pas cru devoir nous borner aux procédés physiques compris dans le titre de la manipulation actuelle. Il est à remarquer d'ailleurs que ces procédés, dont le grand avantage est dans la rapidité de leur exécution, n'ont pas toujours le degré de précision qu'on exige dans certaines circonstances. Pour mettre le pharmacien à même de résoudre toutes les questions qui peuvent

(1) Nous avons dit en effet que 100° correspondaient à 201gr,90 de sucre de lait par litre. Chaque degré doit donc correspondre à la centième partie de ce nombre, ou à 2gr,019.

Voici, d'après cela, le poids des divers sucres auquel correspond chaque degré du saccharimètre :

Pour le sucre de canne....	$[\alpha]_j = +73°{,}8$...	1,647	par litre.
— diabètes..	$[\alpha]_j = +53°{,}0$...	2,256	—
— lait......	$[\alpha]_j = +60°{,}2$...	2,019	—

lui être posées sur cet important sujet, nous devons ajouter quelques notions complémentaires :

1° Sur les caractères physiques et chimiques du lait de bonne qualité; 2° sur la marche qu'il convient de suivre lorsqu'on veut faire une analyse du lait par la méthode des pesées ; 3° enfin, sur les réactions particulières auxquelles on peut soumettre le lait en vue d'y constater les fraudes les plus communes.

Caractères physiques et chimiques du lait de bonne qualité.— Le lait est un liquide blanc, opaque, doué d'une odeur caractéristique et d'une saveur douce et salée. Examiné au microscope, il présente une multitude de globules ayant une dimension variable comprise entre un centième et un millième de millimètre. Ces globules, quoique transparents, se comportent dans le lait comme des globules opaques, ce qui tient à la grande différence qui existe entre leur indice de réfraction et celui du liquide séreux dans lequel ils nagent. La densité moyenne du lait est 1,031, mais elle varie suivant une foule de circonstances et dans des limites assez étendues.

Au sortir de la mamelle, le lait est habituellement alcalin, mais il devient aigre à l'air, surtout quand la température est élevée. L'acide qui s'y développe est l'acide lactique, et son effet est de déterminer la coagulation du caséum qui se sépare en grumeaux, entraînant avec lui la matière grasse. On dit alors que le lait est *tourné*. C'est pour éviter cet inconvénient qu'on ajoute souvent au lait quelques millièmes de bicarbonate de soude.

Les principales matières contenues dans le lait sont : le beurre, les matières albuminoïdes, le sucre de lait, divers sels minéraux.

Beurre. — Le beurre est la matière grasse du lait. Il est constitué par des globules graisseux renfermés dans une enveloppe que certains auteurs considèrent comme une membrane particulière, mais qui ne serait d'après d'autres qu'un enduit savonneux formé par la combinaison des corps gras avec les sels basiques. Quelle que soit la nature de cette enveloppe, on doit reconnaître qu'elle existe et que c'est elle qui s'oppose tout à la fois à la réunion directe des globules entre eux et à leur entraînement par voie de dissolution au moyen de l'éther. Lorsqu'on agite le

lait par le barattage, l'enveloppe se brise et l'agglomération des globules peut se faire : c'est là le principe de la fabrication du beurre. De même aussi lorsqu'on traite le lait par quelques gouttes d'acide acétique on détruit l'enveloppe protectrice des globules, et l'éther, qui n'avait pas d'action sur eux lorsqu'on l'agitait avec le lait normal, les dissout après ce traitement avec une merveilleuse facilité.

La proportion de beurre est en moyenne de 30 à 40 grammes par litre de lait; mais il n'y a rien de précis. Il est à remarquer que pour un même animal et pour les produits fractionnés d'une même traite, la proportion de beurre varie dans des limites très-étendues : elle est toujours plus considérable dans les dernières parties que dans les premières. Pour donner une idée des différences qui peuvent exister à ce point de vue, il nous suffira de rappeler que dans un lait qui contenait en moyenne 36 grammes de beurre par litre, les produits successifs et fractionnés de la traite ont présenté 9, 14, 28, 66 et jusqu'à 78 grammes de beurre par litre.

La bonne qualité du beurre ne dépend pas seulement de la crème qui l'a fourni; elle dépend aussi de la manière dont il a été fabriqué. Il est essentiel que la crème soit employée à l'état frais et que le beurre soit débarrassé aussi complétement que possible de ce qu'on appelle le *lait de beurre*, c'est-à-dire du liquide séreux et caséeux qu'il retient habituellement.

Matières albuminoïdes. — Les matières albuminoïdes du lait sont la *caséine*, l'*albumine*, et une substance désignée par Millon et Commaille sous le nom de *lactoprotéine*. La caséine est de beaucoup la plus importante.

La *caséine* existe sous deux états dans le lait : à l'état de dissolution complète dans un liquide alcalin; à l'état de granulations très-petites suspendues dans la masse du lait. Par elle-même, la caséine est à peine soluble dans l'eau. C'est une matière azotée à laquelle le lait doit ses principales propriétés nutritives. Elle n'est pas coagulée par la chaleur, mais elle l'est par les acides, l'alcool, le tannin, etc. Elle l'est encore, et d'une manière remarquable, sous l'action de la *présure*, substance que l'on extrait de la caillette des jeunes ruminants et qui est constituée par un mélange de lait

coagulé et de suc gastrique (*pepsine*). Un gramme de présure suffit pour cailler trente litres de lait.

L'*albumine* existe en si petite quantité dans le lait, que sa présence est contestée par certains auteurs. La vérité est que le lait peut être porté et maintenu à l'ébullition sans éprouver de coagulation visible. Pour mettre l'albumine en évidence il faut, le lait étant à la température de 35°, y verser quelques gouttes d'acide acétique qui précipitent la caséine sans toucher à l'albumine. On reconnaît celle-ci dans le liquide filtré en le soumettant à l'ébullition ou à l'action de l'acide nitrique.

La *lactoprotéine* diffère de la caséine et de l'albumine en ce que ni la chaleur, ni l'acide nitrique, ni le bichlorure de mercure ne la coagulent. Mais le nitrate acide de mercure produit sa précipitation. La lactoprotéine est encore mal définie ; sa présence dans le lait mérite d'être confirmée.

Sucre de lait.— Le sucre de lait ($C^{24}H^{24}O^{24}$) existe à l'état de dissolution dans le lait qui en renferme, en moyenne $\frac{1}{20}$ de son poids ou 50 grammes par litre. C'est une substance solide et parfaitement cristallisable. Les cristaux, qui sont des prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces, exigent pour se dissoudre six parties d'eau froide, ou deux parties d'eau bouillante. La solution a une saveur douce et sucrée. Elle dévie à droite le plan de la lumière polarisée $[\alpha]j = +60°$. Elle réduit la liqueur de Fehling comme une solution de glucose, mais avec moins d'énergie. Le sucre de lait éprouve la fermentation alcoolique, lactique ou butyrique, selon la nature du ferment et les circonstances dans lesquelles il est placé. Chauffé avec l'acide nitrique, il donne de l'acide oxalique et de l'acide mucique. La production de ce dernier acide distingue le sucre de lait des matières sucrées ordinaires qui ne donnent que de l'acide oxalique.

Sels minéraux. — Lorsqu'on calcine et qu'on incinère le produit de l'évaporation du lait on trouve dans la cendre obtenue divers oxydes métalliques, tels que la potasse, la soude, la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer et divers corps électro-négatifs, tels que le chlore, l'acide phosphorique, l'acide carbonique. En réunissant

ces divers éléments dans l'ordre probable où ils se trouvaient avant l'analyse, on est porté à admettre que le lait renferme du carbonate de soude, du chlorure de potassium, des phosphates de chaux, de soude, de magnésie et de fer. Leurs poids réunis s'élèvent à 3gr,50 en moyenne par litre de lait.

Essai chimique du lait. — Les procédés que nous avons empruntés au domaine de la physique ne concernent guère que le beurre et le sucre de lait et ne donnent en réalité que des indices plus ou moins certains sur la valeur approximative du lait. Ils se recommandent par la facilité, comme par la rapidité de leur emploi. Mais on doit leur préférer, toutes les fois que cela est possible, l'analyse par les pesées, qui donne des résultats d'une grande précision.

L'essai chimique du lait comprend la détermination pondérale de l'*eau*, des *sels*, de la *matière organique totale*, du *beurre*, du *caséum*, du *sucre de lait*. Voici le mode opératoire qu'il convient de suivre :

1° Introduire 10 centimètres cubes de lait dans une capsule en platine; prendre la tare exacte du tout; évaporer à une faible chaleur; dessécher le résidu à 105°; peser de nouveau. La différence entre les deux pesées représente le poids de l'eau : ce poids doit être en moyenne de 8gr,70.

2° Calciner le résidu en portant graduellement la capsule jusqu'au rouge et en évitant toute projection. Incinérer le produit de la carbonisation. La nouvelle perte de poids représente la *matière organique totale*, et le résidu lui-même représente les *sels minéraux*. Le poids de ceux-ci doit être d'environ 0gr,037 (1).

3° Ajouter à 10 grammes de lait une ou deux gouttes d'acide acétique et 60 centimètres cubes d'alcool à 85° centigrades; agiter le mélange et verser le tout sur un filtre taré. Mettre à part 30 centimètres cubes de liquide filtré qui serviront pour l'opération n° 5. D'autre part, laver à l'alcool faible le coagulum retenu par le filtre, le sécher à l'air et le traiter par l'éther qui le débarrasse de la matière grasse. Le porter enfin dans une petite

(1) Il est à remarquer que ces sels, qui sont tous ou presque tous indécomposables par la chaleur, ne changent pas sensiblement de poids par la calcination au rouge.

étuve chauffée à 105°, et l'y maintenir jusqu'à ce qu'il ne perde plus rien de son poids. On a ainsi la caséine dont le poids doit être d'environ 0gr,323.

4° Prendre un petit entonnoir en boule (fig. 245) muni d'un robinet à sa partie inférieure et d'un bouchon de verre à sa partie supérieure. Y introduire 10 centimètres cubes de lait et ajouter à ce liquide une goutte de potasse caustique liquide et 10 centimètres cubes d'éther pur. On voit le mélange se séparer, après l'agitation, en deux couches distinctes. Débarrasser la couche supérieure du liquide séreux placé au-dessous d'elle et, après l'avoir lavée avec une petite quantité d'eau distillée, la recevoir dans une capsule tarée d'avance, et l'abandonner à l'évaporation spontanée. Le résidu, séché à 100°, représentera le *beurre*, dont la proportion moyenne pour 10 centimètres cubes de lait est 0gr,350.

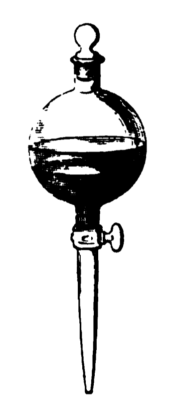


Fig. 245. — Entonnoir en boule.

5° Introduire dans une burette de Gay-Lussac graduée en dixièmes de centimètre cube les 30 centimètres cubes de liqueur filtrée provenant de l'opération n° 3. D'autre part, verser dans un petit ballon de verre 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, additionnés de 40 centimètres cubes d'eau distillée et de deux à trois gouttes de soude caustique liquide. Porter ce mélange à l'ébullition et y faire tomber goutte à goutte le liquide de la burette. La réduction se fait au bout d'un temps très-court; l'oxyde cuivreux se dépose et la liqueur de Fehling perd peu à peu sa couleur. Quand elle est complétement décolorée, on cesse de verser du nouveau liquide, et on mesure la quantité dépensée.

On doit trouver 0gr,50 environ de lactine pour 10 centimètres cubes de lait.

Substances étrangères ajoutées au lait. — Nous avons dit au commencement de cet article que pour donner au lait frelaté l'apparence du lait normal on y mêlait souvent des substances étrangères de nature très-diverse. Nous n'avons pas la prétention de passer toutes ces substances en revue. Nous n'examinerons ici

que les principales, en indiquant très-sommairement les moyens de les reconnaître.

Les *corps féculents* seront facilement reconnus par l'eau iodée. L'*albumine*, l'*émulsion d'amandes* ou de *graines oléagineuses* donneront au lait la propriété, qu'il n'a pas à l'état normal, de se coaguler directement par la chaleur. La *gélatine*, l'*ichthyocolle* seront décelées par le tannin, après qu'on aura séparé le caséum par quelques gouttes d'acide sulfurique étendu d'eau. La *gomme*, la *dextrine*, le *mucilage de gomme adragante* sont reconnus par l'alcool versé dans le lait préalablement converti en sérum au moyen de l'acide sulfurique.

La *matière cérébrale*, que l'on a signalée comme étant quelquefois mélangée au lait, se reconnaît tout d'abord à l'adhérence qu'elle contracte avec les parois des vases qui contiennent ce liquide. Pour en constater la nature, on la recueille soigneusement et on la traite par l'éther qui dissout les corps gras dont elle est formée. La présence du phosphore dans ces corps gras peut être facilement décelée par l'action successive de la potasse, de l'acide nitrique et d'une solution de molybdate d'ammoniaque.

Le *bicarbonate de soude*, que l'on ajoute si fréquemment au lait pour saturer l'acide qui s'y développe et prévenir la coagulation du caséum, peut avoir des inconvénients quand sa quantité est un peu considérable et que le lait est destiné à l'allaitement artificiel. Pour constater sa présence, et jusqu'à un certain point sa proportion, on ajoute assez d'acide acétique pour cailler le lait; on filtre et on évapore à siccité. Le poids du résidu comparé à celui du lait normal donne déjà une première indication. On la complète en incinérant le résidu et déterminant son titre alcalimétrique. Ce titre correspond assez exactement au bicarbonate qui existait dans le lait, car l'acétate de soude qui le remplace dans le résidu se transforme lui-même en carbonate par la calcination.

CINQUIÈME SECTION

ANALYSE SPECTRALE.

On sait, depuis longtemps déjà que lorsqu'un faisceau de lumière solaire vient à traverser les deux faces inclinées d'un prisme, les divers rayons qui le composent, se séparant suivant le degré de leur réfrangibilité propre, donnent une image étalée et nuancée de couleurs vives que l'on appelle le *spectre solaire*. Lorsqu'on observe avec attention l'intérieur de ce spectre, on y reconnaît une multitude de lignes obscures dont l'épaisseur est différente, mais dont la direction commune est parallèle aux arêtes du prisme qui a servi à former l'image.

Ces lignes obscures sont ce qu'on appelle les *raies du spectre solaire*. Elles représentent des rayons de lumière qui ont été absorbés, et elles correspondent par conséquent à des solutions de continuité dans la série des réfrangibilités successives.

On ne saurait méconnaître l'importance que les raies présentent pour le physicien. Comme elles occupent toujours dans le spectre la même position relative, elles fournissent des repères extrêmement précieux pour déterminer soit l'indice de réfraction d'un milieu transparent, soit la nature d'une source lumineuse, naturelle ou artificielle. On est convenu pour cela de désigner les raies les plus saillantes qui se trouvent distribuées dans les sept couleurs du spectre par les huit premières lettres de l'alphabet, la raie A étant marquée dans le rouge, et la raie H vers le milieu du violet.

Mais l'étude des raies du spectre a acquis dans ces derniers temps un très-haut degré d'intérêt par l'application qu'on en a faite à l'analyse chimique. On a observé en effet, en opérant avec des sources de lumière artificielle telles que la flamme d'une lampe, d'une bougie ou d'un bec de Bunsen :

1° Que le spectre fourni par ces flammes artificielles est *continu* (1) et qu'on n'y rencontre aucune des bandes obscures présentées par le spectre solaire.

2° Que l'interposition de vapeurs métalliques dans l'une ou l'autre de ces flammes fait immédiatement apparaître des raies semblables à celles du spectre solaire, mais brillantes au lieu d'être obscures.

3° Que les raies qui apparaissent ainsi varient en nombre et en position selon la nature des métaux interposés, et qu'elles deviennent par cela même caractéristiques de la présence de ces métaux.

4° Qu'enfin on peut convertir ces raies brillantes en raies obscures entièrement semblables à celles du spectre solaire, en faisant jaillir devant la flamme qui les a produites une autre flamme à spectre continu, d'une intensité beaucoup plus considérable (2).

C'est sur ces diverses observations qu'est fondé le principe du nouveau procédé d'analyse auquel on a donné le nom d'*analyse spectrale*, et on appelle *spectroscope* l'appareil au moyen duquel on pratique les observations.

La cinquième section consacrée à l'analyse spectrale comprendra

(1) La continuité des spectres que l'on obtient avec la flamme d'une bougie, d'une lampe ou d'un bec de gaz tient en réalité aux particules de charbon contenues dans la flamme, et qui donnent le spectre du charbon incandescent. Dans le cas d'un bec de Bunsen brûlant à blanc avec excès d'air, la flamme ne renfermant plus de carbone interposé, le spectre est *discontinu* comme celui des gaz incandescents; mais l'éclat de ce spectre est si faible, qu'on ne peut distinguer qu'avec peine les raies qui s'y trouvent contenues.

(2) La cause de cet effet singulier est dans la proportionnalité des deux pouvoirs *émissif* et *absorbant*. Une flamme qui donne des raies brillantes est une flamme qui émet en abondance les rayons correspondant à ces raies, et elle devient dès lors capable d'absorber les rayons de même réfrangibilité qui lui arrivent d'une autre source. On s'explique dès lors facilement les raies noires du spectre solaire.

Supposons que le noyau de cet astre soit formé par un solide incandescent à lumière continue, et que la photosphère qui enveloppe ce noyau soit au contraire constituée par une masse gazeuse renfermant des vapeurs très-diverses et donnant par conséquent un spectre sillonné d'une multitude de raies brillantes. Comme la première lumière ne peut nous parvenir qu'après avoir traversé la seconde, elle doit se trouver absorbée dans toutes les parties qui correspondent aux bandes d'émission de la photosphère, et l'effet de cette absorption doit être de changer en raies obscures les raies lumineuses que celle-ci renfermait originairement.

Lorsqu'on reçoit sur un même prisme deux faisceaux de lumière parallèles, venant l'un du soleil et l'autre d'un bec de gaz ordinaire, on obtient deux spectres superposés : l'un, sillonné d'une multitude de raies noires, c'est celui qui correspond à la lumière solaire; l'autre, continu, c'est celui qui correspond à la lumière artificielle. Or

une manipulation détaillée dans laquelle se trouveront exposés la description, le mode d'emploi et les applications pratiques du spectroscope. Nous y joindrons quelques renseignements sur les *bandes d'absorption* qui se rattachent au même sujet, et qui ont aujourd'hui une très-grande importance par les caractères précieux qu'elles fournissent sur la nature de certains liquides et en particulier sur la nature du sang.

QUARANTIÈME MANIPULATION

Observer à l'aide du spectroscope les raies correspondant aux divers métaux alcalins ou terreux que l'on plonge successivement dans une flamme. En faire l'application à l'analyse chimique d'un résidu salin. Déterminer la nature d'une matière colorante d'après les bandes d'absorption qu'elle produit dans l'étendue du spectre.

Description du spectroscope. — Le spectroscope est, ainsi que nous l'avons dit, l'appareil au moyen duquel on pratique l'analyse spectrale. La figure 246 le représente en coupe, afin de mettre mieux en évidence les différentes parties qui le composent. On y voit successivement :

1° Une mire M, au-devant de laquelle on place une source lumineuse.

si l'on vient à interposer divers composés métalliques dans la flamme qui produit ce dernier spectre, il est facile de voir que les raies brillantes qui apparaissent coïncident souvent et d'une manière très-exacte avec certaines raies noires du spectre solaire. D'où l'on peut conclure que c'est à la vapeur de ces métaux qu'est due l'absorption produite par l'atmosphère solaire sur la lumière continue qui émane du noyau incandescent.

Les observations faites jusqu'à ce jour conduisent à admettre qu'il y a dans l'atmosphère du soleil les substances suivantes : *potassium*, *sodium*, *calcium*, *barium*, *magnésium*, *zinc*, *fer*, *chrome*, *cobalt*, *nickel*, *cuivre*.

Tout récemment, en faisant l'étude spectrale des protubérances du soleil, on a reconnu qu'elles donnaient lieu à un spectre discontinu, ce qui établit leur nature gazeuse. On a trouvé de plus que trois des raies observées sont précisément celles de l'hydrogène, ce qui donne une certaine consistance à l'hypothèse que ce gaz entre dans la composition des protubérances de l'atmosphère solaire.

2° Une lentille, ou un système de deux lentilles *l*, *l'* qui convertit en rayons parallèles les rayons divergents envoyés par la mire.

3° Un prisme très-pur *a b c*, placé invariablement dans la position de la déviation minimum par rapport aux rayons qui viennent frapper sa surface.

4° Une lentille *l''* qui reçoit le faisceau de lumière décomposée, et qui donne à son foyer une image du spectre.

5° Une loupe L, ou une petite lunette de Galilée qui permet à l'observateur de se mettre au point et d'observer nettement cette image.

Cette disposition d'appareil est exactement celle que nous avons

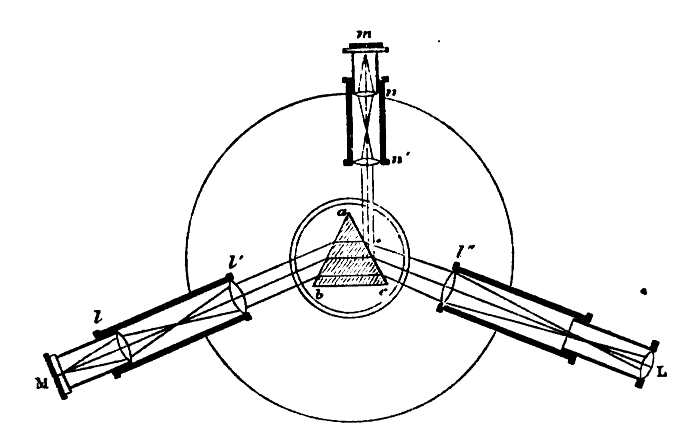


FIG. 246. — Spectroscope vu en coupe.

donnée au goniomètre de Babinet lorsque nous nous sommes occupé de déterminer l'indice de réfraction des milieux transparents. Voici maintenant où est la différence :

Indépendamment des cinq pièces précédentes qui composent ce qu'on peut appeler l'*appareil de réfraction*, puisque la lumière qu'elles transmettent traverse le prisme et s'y décompose, il y a deux autres pièces qui constituent ce qu'on peut appeler l'*appareil de réflexion*, parce que la lumière qui est transmise par ces deux pièces se réfléchit à la surface du prisme comme sur un miroir sans y subir de décomposition. Voici quelles sont ces deux pièces :

1° Un micromètre *m* finement travaillé, présentant un grand nombre de divisions parfaitement équidistantes et numérotées.

2° Une lentille ou un système de deux lentilles *n*, *n'* placé de manière à donner une image grossie du micromètre *m*. Cette image, par suite de la réflexion qui s'opère sur le prisme, est renvoyée dans la direction même du tube oculaire de l'appareil de réfraction, et l'on peut d'ailleurs, à l'aide d'un bouton mobile, la faire concourir au même point exactement que l'image du spectre (1).

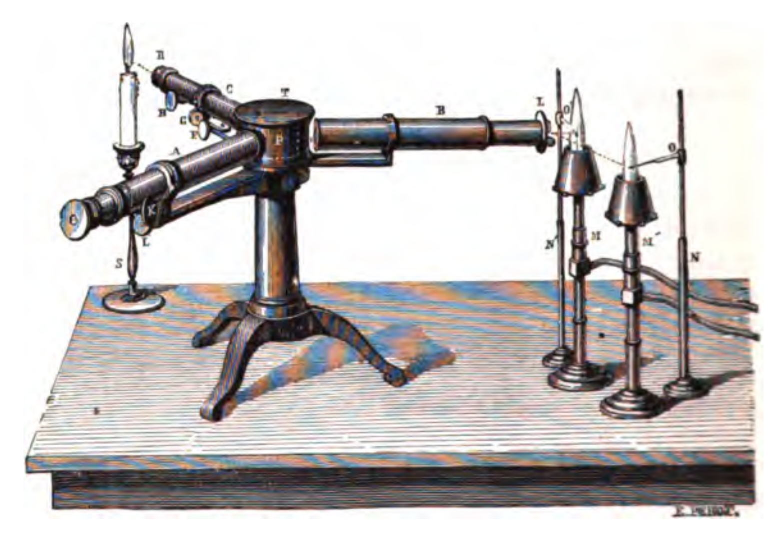


FIG. 247. — Spectroscope de MM. Bunsen et Kirchoff.

Telles sont les pièces qui composent le spectroscope de MM. Bunsen et Kirchoff. La figure 247 représente l'appareil tout monté, vu en perspective et prêt pour l'observation. La mire lumineuse, disposée sous forme d'une fente verticale que l'on peut rendre plus ou moins large, est en L. En P se trouve le prisme en flint très-pur, installé verticalement dans la position de la déviation minimum. Le

(1) Le micromètre est encore susceptible de deux autres mouvements qui peuvent lui être communiqués à l'aide de deux autres boutons mobiles : 1° on peut l'élever ou l'abaisser de manière à lui faire occuper la partie haute ou la partie basse du spectre. 2° On peut, tout en le maintenant à la même hauteur, le porter à droite ou à gauche de manière à faire coïncider son point 100° avec telle ou telle raie du spectre solaire. On choisit habituellement une raie très-apparente qui se trouve dans le jaune, et qu'on appelle la raie D.

tube oculaire est en A, et la lunette de Galilée, qui le termine à sa partie antérieure, peut être avancée ou reculée au moyen du bouton K, afin de permettre à l'observateur de se mettre au point et d'apercevoir toujours très-nettement les deux images qu'il s'agit d'étudier. Quant au micromètre, il est placé à l'extrémité du tube C et consiste en une plaque de verre sur laquelle on a reproduit, par la photographie, une échelle à degrés équidistants. Cette échelle, qui est à peine visible à l'œil nu, est placée horizontalement et éclairée au moyen d'une lampe ou d'une bougie S.

Dans les appareils ordinaires, le prisme en flint est recouvert d'un tambour T noirci intérieurement, qui empêche l'accès de la lumière extérieure, et qui est percé de trois ouvertures circulaires correspondant aux trois tubes A, B, C.

Afin de pouvoir comparer les parties de même réfrangibilité de deux sources lumineuses, on place au-devant de la moitié supérieure de la mire, un petit prisme en verre à réflexion totale. Grâce à cette disposition qui est très-importante et que nous avons représentée à part (fig. 248) pour la mettre mieux en évidence, les rayons partis d'une source latérale *f* peuvent pénétrer suivant l'axe du tube collimateur tout aussi bien que les rayons émis par une source directe *f'* placée devant la partie libre et inférieure de la fente. On aperçoit alors, en regardant par la lunette du tube oculaire et se mettant au point, deux spectres horizontaux placés l'un au-dessus de l'autre, et dans des positions rigoureusement parallèles. La vis V permet, suivant qu'on la tourne dans un sens ou dans l'autre, d'agrandir ou de diminuer la largeur de la fente.



Fig. 248. — Petit prisme en verre à réflexion totale.

Procédé général d'observation. — Lorsqu'on éclaire tout à la fois la mire de l'appareil à réfraction et le micromètre de l'appareil à réflexion, si on applique l'œil au devant du tube oculaire, on aperçoit très-distinctement deux choses : 1° le spectre avec le détail de toutes ses couleurs; 2° l'image du micromètre qui divise

le spectre en parties équidistantes et numérotées. Il suffit donc de regarder pour savoir quelle est la place occupée par telle ou telle couleur, par telle ou telle raie du spectre.

Toutefois, ces couleurs et ces raies sont très-différentes, selon la source de lumière qui traverse le prisme :

1° Avec la lumière solaire, les couleurs sont très-vives, et le spectre est sillonné par une multitude de raies obscures. Il en est de même tout naturellement de la lumière qui nous vient de la lune et des autres planètes, puisque ces corps ne font que réfléchir la lumière solaire.

2° Avec les solides et les liquides incandescents, tels qu'un boulet rouge ou un bain métallique en fusion, le spectre est tout à fait continu, c'est-à-dire qu'il renferme les rayons lumineux de toutes les réfrangibilités, depuis l'extrême rouge jusqu'à l'extrême violet.

3° Au contraire, les gaz incandescents, tels que les flammes dans lesquelles ne se trouve en suspension aucune particule solide ou liquide, donnent un spectre discontinu et formé d'un nombre limité de bandes lumineuses.

D'après cela, la flamme d'un bec de gaz dans lequel on fait arriver un excès d'air devrait donner un spectre sillonné de raies : c'est, en effet, ce qu'on peut observer quand on examine ce spectre avec beaucoup d'attention. Mais la flamme que produit un pareil bec est si faible et si peu lumineuse que les bandes qu'elle renferme deviennent imperceptibles, et que le spectre paraît continu.

Avec la flamme d'une bougie, d'une lampe ou d'un bec de gaz dans lequel l'air n'arrive pas en excès, la lumière plus éclairante ne présente, en réalité, aucune raie. Mais la continuité, qui s'observe en pareil cas, tient, ainsi que nous l'avons déjà dit, aux particules solides contenues dans la flamme, lesquelles font rentrer le spectre observé dans le cas des spectres fournis par les solides incandescents.

4° Le spectre de l'axe voltaïque est formé par un grand nombre de bandes brillantes auxquelles viennent s'ajouter celles qui caractérisent la nature chimique des électrodes. Ce dernier effet ne peut toutefois se produire qu'autant que la matière qui constitue les électrodes est susceptible de se volatiliser sous l'action de la chaleur développée dans l'arc électrique.

Mode opératoire. — Étant donnée une flamme à spectre continu dont l'intensité lumineuse soit très-faible, comme par exemple la flamme calorifique d'un bec de Bunsen brûlant avec excès d'air, si l'on vient à introduire dans cette flamme certaines substances, certains sels appartenant aux métaux les plus volatils, tels que les métaux alcalins ou terreux, on voit apparaître, à l'instant même, des raies brillantes, qui sont toujours les mêmes pour les mêmes métaux, et qui deviennent ainsi caractéristiques de leur présence. La manière habituelle de pratiquer l'opération consiste à former des dissolutions métalliques, à y plonger l'extrémité d'un fil de platine, tournée en boucle, et à porter cette boucle de platine au milieu de la flamme de Bunsen. L'eau s'évapore immédiatement, le sel se vaporise à son tour, et l'on voit naître dans le spectre les raies qui caractérisent la substance volatilisée (1).

Pour donner une idée des modifications très-diverses auxquelles donne lieu l'interposition des vapeurs métalliques dans la flamme d'un bec de Bunsen, nous avons cru devoir présenter comparativement avec le spectre solaire, et parallèlement à sa direction, les trois spectres fournis par le potassium, le sodium et le thallium.

La figure 1 de la planche I représente le spectre solaire avec le détail de ses couleurs et l'indication des principales raies noires qui le sillonnent. Celles-ci sont marquées par les huit premières lettres de l'alphabet.

La figure 2 de la planche I représente l'apparence que prend le spectre continu d'un bec de Bunsen, quand on interpose dans la

(1) Cette manière de procéder n'est pas sans inconvénient. La solution, au moment où elle pénètre dans la flamme, est projetée de toute part, en sorte que le bec de Bunsen et la fente du spectroscope sont bientôt envahis par une masse de résidu salin qui détériore les appareils et nuit à la netteté de l'observation.

M. Duboscq a imaginé un appareil formé de plusieurs tubes de verre dans lesquels on introduit les solutions à essayer. La source de lumière est l'étincelle d'une bobine d'induction alimentée par trois ou quatre éléments de Bunsen. Les deux fils entre lesquels l'étincelle doit jaillir sont disposés de la manière suivante : l'un, le fil positif, est soudé au fond du tube, traverse la colonne liquide, et s'arrête à une très-petite distance au-dessous de son niveau; l'autre, le fil négatif, arrive par la partie supérieure, traverse l'atmosphère du tube, et s'arrête en regard du premier fil, à une distance de 3 ou 4 millimètres au-dessus du niveau de la solution.

L'étincelle, en jaillissant, volatilise l'eau et la substance dissoute, en sorte que le spectre qu'elle produit est sillonné par les raies caractéristiques de cette substance.

Ce petit appareil évite toute projection de liquide sur le spectroscope ; mais il est assez difficile de graduer l'intensité électrique, de manière à obtenir des bandes lumineuses très-nettes et très-apparentes.

flamme un composé de potassium et particulièrement le chlorure. Une raie rouge brillante apparaît en coïncidence avec la raie A du spectre solaire, en même temps qu'une raie violette se montre un peu en deçà de la raie H du même spectre.

Le spectre de la figure 3 de la planche I est celui que produit l'interposition du sodium ou de ses composés dans la flamme calorifique du bec de Bunsen. On n'observe qu'une raie unique, d'un beau jaune orangé, coïncidant d'une manière exacte avec la raie D du spectre solaire.

La figure 4 de la planche I montre l'apparence que prend le spectre par l'interposition du thallium dans la flamme. Une seule raie se manifeste, comme dans le cas du sodium ; mais, au lieu d'être située dans le jaune, elle est située dans le vert, un peu en deçà de la raie E du spectre solaire.

La couleur des raies produites par les différents métaux n'est pas la seule chose à considérer : ce qui importe surtout, c'est la position qu'elles occupent dans le spectre, c'est-à-dire la division du micromètre à laquelle elles correspondent.

Si l'on suppose le micromètre partagé en 250 divisions équidistantes, et placé de telle sorte que la 100e division coïncide très-exactement avec la raie D du spectre solaire, voici ce qu'on observe :

Le *potassium*, à quelque état de combinaison qu'il se trouve, fait naître, ainsi que nous l'avons dit, deux raies principales, l'une rouge, correspondant au point 68, l'autre violette, correspondant au point 202.

Le *sodium* fait apparaître une seule raie qui est jaune, très-brillante, et qui correspond au point 100 du micromètre. Elle coïncide donc exactement avec la raie D du spectre solaire.

Le *strontium* donne quatre raies rouges très-brillantes, une jaune correspondant au point 97, et une bleue correspondant au point 156.

Le *baryum* présente un ensemble nombreux de lignes brillantes comprises entre le rouge et le bleu.

Le *calcium* offre des bandes orangées et une belle raie verte.

Le *rubidium*, nouveau métal alcalin, donne deux raies rouges très-brillantes, situées aux points 66 et 67, et deux raies violettes situées aux points 188 et 189 (fig. 6, pl. I).

Le *cæsium* fait apparaître deux raies qui sont toutes deux bleues, très-éclatantes et très-voisines (fig. 5, pl. I).

Le *thallium* est caractérisé par l'apparition d'une seule raie qui est située dans le vert et qui est très-brillante.

L'*indium* fournit deux raies dont l'une est située dans le bleu et l'autre dans le violet. Ces deux raies sont très-vives et assez distantes l'une de l'autre.

L'*hydrogène*, sorte de métal gazeux, donne trois raies très-nettes et très-caractéristiques : la première, entre le rouge et l'orangé, en coïncidence avec la raie C ; la seconde dans le bleu, en coïncidence avec la raie F ; la troisième dans l'indigo, un peu avant la raie G.

Le *phosphore* présente également trois raies, mais autrement placées. La première est à l'entrée du vert ; la seconde est au milieu du vert et coïncide avec la raie E ; la troisième se trouve au commencement du bleu.

Ainsi, en tenant compte de la couleur et surtout de la position des raies, il devient facile de reconnaître quels sont les métaux qui entrent dans une dissolution quelconque, puisqu'il suffit de tremper un fil de platine dans cette dissolution, et d'introduire ce fil dans une flamme très-chaude à spectre continu. Tel est, en effet, le procédé que l'on emploie pour connaître la nature des métaux qui entrent dans la composition d'un résidu salin ; et on comprend qu'il puisse être mis à profit dans l'analyse qualitative des eaux minérales, l'essai se bornant alors à une simple observation au spectroscope du produit de leur évaporation.

La méthode, toutefois, n'est ni aussi générale ni aussi sûre qu'elle le paraît au premier abord. Elle s'applique très-bien aux métaux alcalins ou terreux que nous venons de citer, parce que ces métaux offrent le double avantage d'être assez volatils pour que leur vapeur se répande dans l'intérieur de la flamme, et de donner des spectres simples, c'est-à-dire des spectres dans lesquels il n'existe qu'un très-petit nombre de raies de couleur et de position bien déterminées. Mais quand on veut l'étendre à d'autres métaux très-peu volatils, tels que le plomb, le cuivre, l'argent, etc., etc., la chaleur d'un bec de Bunsen n'étant pas suffisante pour les volatiliser, leur spectre est continu comme celui des solides incandescents, et l'observation spectrale ne donne plus d'indication utile. On peut, il est vrai, employer une source calorifique beaucoup

dans une petite cuve de verre à faces parallèles (fig. 251), et on dispose cette cuve devant la fente du spectroscope (1).

Observation au spectroscope de la matière colorante du sang. — Un intérêt particulier s'attache à l'observation de la matière colorante du sang. Lorsqu'on mêle une ou deux gouttes de ce liquide avec 4 ou 5 grammes d'eau, et qu'après avoir introduit le mélange dans la petite cuve de verre dont il vient d'être question, on place celle-ci devant le collimateur du spectroscope, on reconnaît dans le spectre produit deux larges bandes obscures dont la position est constante et invariable. Toutes deux sont situées entre les raies D et E (fig. 252, II); mais l'une est dans le jaune et l'autre dans le vert. En réglant l'appareil de manière que le spectre total occupe 100 divisions, et que le point 40 du micromètre coïncide exactement avec la raie D du spectre solaire (fig. 252, I), on peut déterminer avec précision la place et le nombre des divisions occupées par chacune de ces bandes.

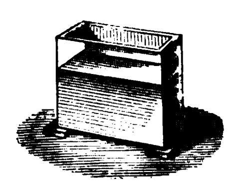


Fig. 251. — Cuve en verre pour observer les bandes d'absorption.

Cette propriété de fournir deux bandes d'absorption disposées comme il vient d'être dit appartient à l'*hémoglobine* ou globule sanguin combiné à l'oxygène. D'après Hope Seyler, un liquide qui ne renferme que $\frac{1}{10\,000}$ d'hémoglobine, examiné sous une épaisseur de $0^{m},01$, présente encore nettement les deux bandes. Dragendorff a reconnu que cette assertion est parfaitement exacte, à la condition, toutefois, d'opérer sur du sang frais.

L'hémoglobine possède un second caractère que l'on doit toujours chercher à constater. Sous l'influence d'agents réducteurs, comme l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'ammonium, le tartrate acide d'étain, le sulfate ferreux, etc., les deux bandes disparaissent pour faire place à une bande unique (fig. 252, III), située dans une position intermédiaire entre les deux bandes précédentes et, par

(1) On peut encore se servir des petits flacons à faces parallèles que l'on trouve chez les parfumeurs, et qui permettent d'observer le même liquide sous des épaisseurs variables. Mais l'appareil le plus convenable serait un vase qui, comme le lactoscope de M. Donné, donnerait le moyen d'augmenter ou de diminuer l'épaisseur de la couche liquide, tout en conservant le parallélisme des deux faces opposées.

conséquent, placée elle-même entre les deux raies D et E. On donne à cette bande unique le nom de *bande de Stockes*.

Lorsqu'on soumet l'hémoglobine à l'action des acides ou des alcalis, elle se dédouble en une substance albuminoïde, nommée *globuline*, et en une matière colorante, appelée *hématine*. Cette dernière, en solution acide, donne une seule bande d'absorption

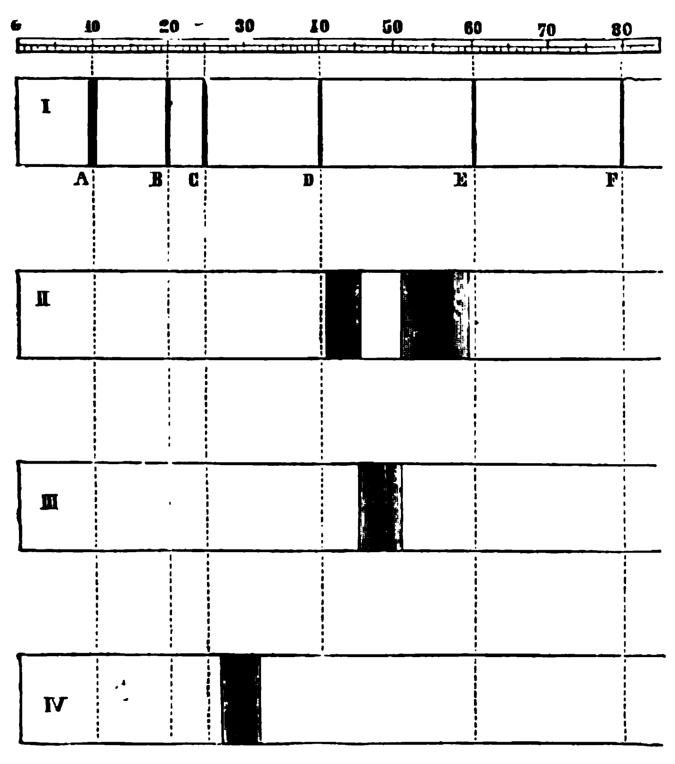


FIG. 252. — Spectres d'absorption.

située à la limite du rouge et de l'orangé, tout près et un peu au delà de la raie C (fig. 252, IV). Si la solution est alcaline, la bande d'absorption est située plus près de la raie D et occupe presque toute la largeur de l'orangé. C'est en raison de cette absorption d'une partie des rayons de l'extrémité rouge du spectre, que l'hématine paraît verte dans la lumière transmise.

Les deux caractères que nous venons de signaler comme appar-

tenant à l'hémoglobine sont très-importants; mais, pour les constater avec certitude dans les cas d'analyse médico-légale, il faut donner au liquide le degré de concentration convenable, ou l'observer sous une épaisseur suffisante. Lorsque les taches que l'on a à examiner sont très-faibles, et que l'eau dans laquelle on les a délayées est en proportion relativement considérable, on se sert avec avantage d'un tube de 5 millimètres de diamètre, et d'un décimètre de longueur (fig. 253). Ce tube, rodé à ses deux extrémités, peut se fermer à l'aide de deux plaques en cristal que l'on assujettit à l'aide d'un caoutchouc et d'une monture à vis, comme dans les tubes de Biot. Le tube est alors placé horizontalement devant la fente du spectroscope, et l'observation peut se faire sous une épaisseur de 10 centimètres, sans que la quantité de liquide ait besoin d'être considérable.

On pourrait craindre, en se basant uniquement sur le procédé spectroscopique, de confondre l'hémoglobine du sang avec certaines matières colorantes rouges ou violacées : l'expérience montre qu'il n'en est rien. Le *suc de cerises*, les infusions de *rose trémière*, de *myrtille*, de *bois de Brésil*, de *garance*, le *vin rouge*, les couleurs d'*aniline*, les *acétates*, *hyposulfites*, *méconates* et *sulfocyanures ferriques* produisent bien des changements dans l'aspect du spectre; mais, en aucun cas, les bandes d'absorption ne peuvent être confondues avec celles du sang. La *cochenille*, il est vrai, quand elle est en solution ammoniacale, donne deux bandes qu'un examen superficiel pourrait faire confondre avec celles du sang; mais la position de ces bandes n'est pas la même, et le sulfure d'ammonium n'y fait point apparaître la bande de Stockes.



FIG. 253. — Tube pour l'observation des bandes d'absorption des taches de sang.

Il y a donc de fortes présomptions pour croire qu'on a affaire à une tache de sang, toutes les fois que le liquide observé au spectroscope forme deux bandes d'absorption comprises entre les raies D et E, et que ces deux bandes disparaissent sous l'action du sulfure d'ammonium, pour faire place à une bande unique située dans l'espace clair qu'elles laissaient entre elles.

M. Cl. Bernard a montré que, dans l'empoisonnement par l'oxyde de carbone, ce gaz déplace l'oxygène de sa combinaison avec l'hémoglobine et s'y substitue. Le sang qui a été ainsi modifié donne deux raies larges et obscures, peu différentes de celles que présente le sang oxygéné normal. Mais la combinaison que forme l'oxyde de carbone avec la matière colorante du sang est tellement intime que, ni le vide, ni l'action des corps avides d'oxygène ne peuvent la détruire. Il s'ensuit que les deux bandes d'absorption auxquelles elle donne lieu persistent après l'un ou l'autre traitement, et qu'on a, dans cette persistance même, un moyen de reconnaître la présence de l'oxyde de carbone dans le sang.

On ne peut méconnaître l'importance que ces faits présentent au point de vue de la constatation des taches de sang en chimie légale.

Observation spectroscopique de la chlorophylle. — Lorsqu'on examine, au spectroscope, une solution alcoolique de chlorophylle, on voit apparaître dans le champ de l'instrument de magnifiques bandes noires dont la position, le nombre, la largeur et l'intensité peuvent varier dans des limites assez étendues.

Pour déterminer la position de ces bandes, M. Chautard (1), auquel on doit ces observations importantes, s'est servi d'un micromètre partagé en 150 divisions, dont la quarantième correspondait à la raie D du sodium; la dixième division coïncidait à peu près exactement avec la raie A de Frauenhofer, et la cent cinquantième avec la raie H.

En observant la solution alcoolique de chlorophylle sous l'épaisseur de 6 centimètres, et à l'aide d'un micromètre ainsi construit, voici les phénomènes qu'il a vu se produire :

Le rouge vif a paru manifeste de 10 à 18 degrés. Mais, à partir de ce terme, une bande noire très-foncée a couvert le spectre, et s'est étendue en se dégradant insensiblement jusqu'au degré 55. Entre 55 et 70 degrés, le spectre a montré une couleur verte très-brillante. Mais ce qui est à remarquer, c'est qu'au point 40, l'absorption a été si complète, qu'en plaçant devant la solution une flamme très-vive de chlorure de sodium, aucune partie de cette flamme n'a pu être aperçue dans le spectre.

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 4ᵉ série, XVII, 212, 446, et XVIII, 474.

Tels sont les faits qu'a présentés l'observation directe. Mais, en traitant la solution alcoolique de chlorophylle par quelques gouttes de potasse caustique ou d'ammoniaque, M. Chautard a vu la bande noire du rouge se dédoubler en deux autres raies dont il a pu déterminer la position avec le même soin. Ce second caractère est ainsi devenu un complément précieux et confirmatif du premier.

M. Chautard regarde la réaction spectroscopique relative à la chlorophylle comme présentant trois qualités essentielles : 1° *sensibilité:* la bande a des contours très-nets, une position fixe, et une permanence remarquable au travers d'une solution étendue à moins de $\frac{1}{10.000}$; 2° *sûreté :* la bande d'absorption se dédouble sous l'influence des alcalis, caractère qui n'appartient ni aux raies du sang, ni aux raies de la bile, ni à celles d'aucun autre liquide organique; 3° *généralité :* la bande d'absorption apparaît toujours et partout où existe la chlorophylle, soit pure, soit altérée.

La chlorophylle existe, dans les végétaux, sous trois états différents qui, d'après M. Chautard, peuvent être facilement reconnus au spectroscope :

1° Sur les jeunes feuilles en voie d'épanouissement, des bandes accidentelles, temporaires, apparaissent sous l'action de l'acide chlorhydrique;

2° Sur les feuilles adultes, le même acide développe un autre système de bandes que M. Chautard désigne sous le nom de *bandes accidentelles permanentes ;*

3° Enfin, sur les feuilles mortes ou détachées du végétal, les bandes accidentelles permanentes se présentent immédiatement, sans intervention d'acide chlorhydrique.

L'étude des bandes d'absorption produites par des liquides de nature différente peut conduire à des résultats très-intéressants et même très-utiles au point de vue de l'art pharmaceutique. En ce qui concerne la chlorophylle en dissolution dans l'alcool, l'auteur a pu reconnaître, en comparant un certain nombre de teintures pharmaceutiques, non-seulement l'état de ces préparations, mais jusqu'à un certain point aussi, la date de leur fabrication, les raies de l'orangé et du vert se modifiant sensiblement avec l'état de vétusté du médicament.

On peut juger, par les résultats obtenus sur le sang et sur la chlorophylle, de l'importance qu'offrent les raies d'absorption dans l'observation spectroscopique des différents liquides. C'est une voie nouvelle qui s'ouvre aux investigations du pharmacien, et qui promet à ceux qui voudront bien la parcourir, une riche moisson de faits utiles et intéressants.

SIXIÈME SECTION

PHOTOGRAPHIE.

La photographie est la partie de la physique qui s'occupe des moyens de fixer les images produites par la lumière.

Lorsqu'un objet vivement éclairé est placé à une certaine distance, au-devant d'une lentille convexe, on sait que cet objet se reproduit en arrière de la lentille sur forme d'une image réelle et renversée que l'on peut recevoir sous un écran à la distance convenable. Les dimensions relatives de l'objet et de l'image sont liées en pareil cas par une formule simple dont la conséquence, confirmée par l'observation, est que l'image devient de plus en plus petite, à mesure que la distance de l'objet à la lentille devient de plus en plus grande. On peut donc donner à l'image telle dimension que l'on veut, puisqu'il suffit, pour cela, de faire varier la distance à laquelle l'objet se trouve placé au-devant de la lentille. Si l'écran consiste en une feuille de papier blanc, et s'il est placé très-exactement au point qui représente le foyer conjugué par rapport à l'objet, l'image qui s'y produit offre alors une netteté parfaite, et il devient possible d'en suivre tous les contours, d'en figurer même jusqu'aux moindres détails. C'est ce qui se pratique journellement dans le dessin à la chambre obscure.

Mais si l'écran dont il s'agit est revêtu d'une matière impressionnable telle que le chlorure, le bromure ou l'iodure d'argent, et si cet écran ne peut, d'ailleurs, recevoir d'autre lumière que celle qui est envoyée par l'objet et transmise par la lentille, la matière sensible n'étant attaquée que dans les points frappés par la lumière, et l'attaque étant d'autant plus vive que cette lumière est plus intense, le dessin formé sur l'écran présente la gradation de teintes et de nuances que présentait l'objet lui-même; en sorte que la reproduction est aussi exacte et aussi parfaite qu'on puisse le désirer.

Malheureusement, une pareille image ne peut exister que dans

la chambre obscure. Pour peu que l'écran sur lequel elle s'est produite soit exposée à la lumière du jour, le sel d'argent dont il est revêtu se trouvant attaqué vivement et sur tous les points à la fois, la réduction devient partout uniforme, et l'image, précédemment formée, devient confuse, puis disparaît.

Il importe donc de fixer cette image. C'est à quoi l'on parvient, d'une manière générale, par l'emploi de réactifs appropriés qui dissolvent et entraînent tout le sel d'argent sur lequel la lumière n'a pas agi, laissant au contraire sur l'écran celui qui a subi une action réductrice plus ou moins profonde.

Les nombreuses méthodes qui ont été successivement employées, tant pour la formation que pour la fixation des images photographiques, peuvent être rangées en deux catégories bien distinctes, selon les résultats qu'elles fournissent :

1° Dans la première catégorie viennent se ranger toutes celles qui donnent, directement et sans intermédiaire, des images *positives* (1).

2° A la seconde catégorie se rattachent tous les procédés dans lesquels on n'arrive à obtenir l'épreuve positive qu'en passant par l'intermédiaire d'un *cliché* ou *épreuve négative* (2).

La première catégorie correspond à une seule manipulation qui a pour objet la préparation d'une épreuve positive sur verre.

La seconde comprend deux manipulations distinctes dans lesquelles on se propose d'obtenir successivement : 1° un négatif sur verre, 2° un positif sur papier.

(1) On appelle *images positives* ou *épreuves positives* celles dans lesquelles les lumières et les ombres correspondent très-exactement aux lumières et aux ombres des objets qui les ont fournies.

(2) L'*épreuve négative* est celle dans laquelle les ombres et les lumières ont une disposition inverse à celle du modèle. Ce n'est donc qu'une image provisoire. Mais comme elle peut servir à la reproduction d'un nombre indéfini d'images positives, on lui donne le nom de *cliché*.

QUARANTE ET UNIÈME MANIPULATION

Faire une épreuve photographique sur verre à l'aide du collodion ioduré et d'un bain d'argent, en versant successivement sur la plaque impressionnée une solution de protosulfate de fer et une solution de cyanure de potassium.

Description de l'appareil. — L'appareil qui sert pour la préparation des positifs sur verre est un appareil général dont on fait usage pour toutes les opérations photographiques. On le désigne sous les noms de *daguerréotype, chambre noire à tirage, appareil de Daguerre.* Les deux figures 254 et 255 représentent la

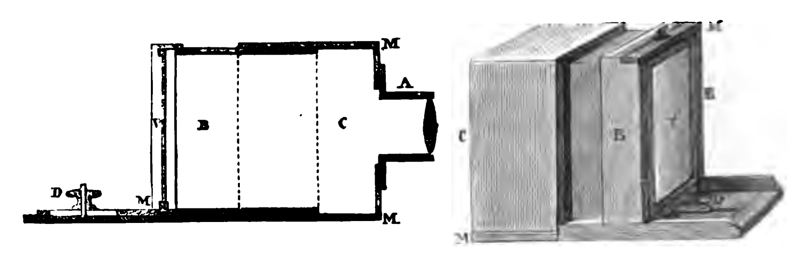


Fig. 254. — Coupe de la chambre noire.

Fig. 255. — Chambre noire vue en perspective.

chambre noire à tirage vue par sa partie antérieure : la première la montre en coupe, la seconde en perspective. M M est une caisse rectangulaire dont les parois sont noircies intérieurement, à l'exception de celle qui forme la face du fond, et qui est constituée par une lame de verre dépolie V à très-petits grains. Cette caisse comprend deux parties distinctes dont l'une C, est fixe, tandis que l'autre B est mobile, et peut entrer à frottement doux dans la première.

La face antérieure de la partie C est percée, en son milieu, d'une large ouverture circulaire, à laquelle se trouve adapté, hermétiquement, un tube de laiton A portant l'objectif, c'est-à-dire le système de convergence destiné à donner l'image réelle de l'objet qu'on veut reproduire. Cet objectif, qui consistait dans l'origine en une lentille simple biconvexe, est formé aujourd'hui (fig. 260)

de deux lentilles achromatiques LL′, disposées comme on le voit dans la figure. L'emploi de deux lentilles substituées à une lentille unique est assez fréquent en optique, et il présente des avantages incontestables. Lorsque ces deux lentilles sont disposées de manière à produire le même degré de convergence que la lentille unique qu'elles remplacent, elles donnent nécessairement une image plus vive et plus brillante (1). L'objectif simple qui était seul en usage autrefois, qui est encore adopté aujourd'hui par certains photographes, est formé en réalité de deux lentilles simples collées ensemble, l'une biconvexe en *crown* (fig. 259), l'autre biconcave en *flint*. Cette disposition a pour objet non-seulement de réduire au moindre degré possible l'aberration de sphéricité, mais encore

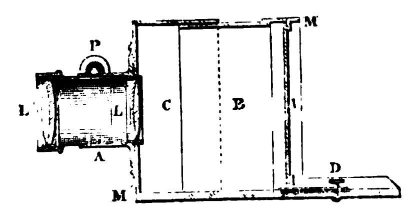


FIG. 258. — Coupe de la chambre noire et du porte-objectif.

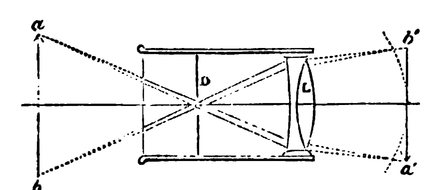


FIG. 259. — Lentille achromatique.

et surtout de rendre nette jusqu'aux bords l'image qui se produit sur le verre dépoli.

Il y a deux manières d'employer l'objectif simple :

1° On peut tourner la lentille de manière que le côté concave regarde le verre dépoli ; c'est ce que l'on fait pour des portraits ou

(1) Cela résulte de ce que, pour éviter les aberrations de sphéricité, on est forcé de restreindre l'ouverture des lentilles, et de faire qu'elles n'embrassent jamais qu'une portion limitée des sphères qui les terminent. En sorte que si une lentille a un foyer très-court, ou en d'autres termes si elle appartient à une sphère de très-petit rayon, son ouverture étant par cela même très-petite, elle ne peut admettre que peu de lumière, et les images qu'elle donne sont très-peu vives.

des vues instantanées. En pareil cas, l'objet doit être placé à une assez grande distance pour que la dimension de l'image n'excède pas celle de la lentille; autrement l'épreuve n'aurait pas la netteté voulue.

2° On peut tourner la lentille de manière que ce soit la face convexe qui regarde le verre dépoli. C'est ce qui a lieu pour le paysage. La lentille donne lieu alors à une grande aberration de sphéricité que l'on corrige dans une certaine mesure au moyen d'un diaphragme, comme celui que l'on voit en D, qui arrête les rayons marginaux et ne laisse pénétrer que ceux qui sont les plus voisins de l'axe.

A égalité d'ouverture du diaphragme, l'objectif simple est le plus rapide de tous les systèmes d'objectifs connus; mais il ne

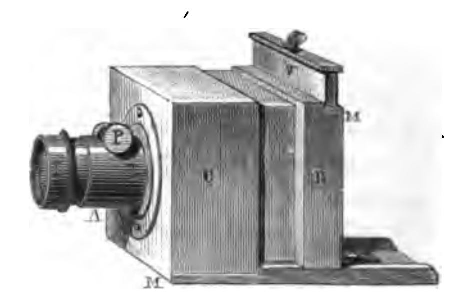


Fig. 260. — Chambre noire vue par sa partie postérieure.

peut servir que pour les reproductions de paysages. Sa qualité essentielle est de posséder au plus haut degré *la profondeur de foyer*, c'est-à-dire la faculté de reproduire des plans différents avec une egale netteté. Cette qualité, toutefois, n'existe qu'à la condition de munir l'objectif d'un diaphragme assez petit pour qu'il n'excède pas le $\frac{1}{40}$ de la distance focale.

Indépendamment des autres avantages que présente une pareille combinaison, elle fournit un moyen de rendre la mise au point plus parfaite, et de donner par conséquent plus de netteté aux images. La lentille L (fig. 258) étant fixe, et la lentille L' pouvant au contraire être mise en mouvement au moyen d'une crémaillère et d'un pignon P on peut à volonté augmenter ou diminuer l'intervalle qui sépare ces deux lentilles, et par suite déplacer le foyer conjugué de quantités très-petites, de manière à l'amener

toujours et très-exactement sur l'écran de verre dépoli qui forme le fond de la caisse.

Ce n'est pas toutefois par le pignon P seulement que l'on peut obtenir ce résultat. Lorsqu'on veut effectuer la mise au point, on se sert d'abord du tirage de la boîte qui permet d'avancer ou de reculer la partie mobile de la caisse, de manière à placer l'écran dans la position qui correspond au foyer conjugué de l'objet. La figure 260, qui représente la chambre noire vue par sa partie postérieure, permet de mieux saisir l'effet de ce mouvement. Quand, par le tirage de la boîte, c'est-à-dire par un écartement convenable des deux parties B et C, on a obtenu une première mise au point, on fixe l'écran V au moyen de la vis D, et on fait ensuite mouvoir le pignon P pour donner à l'image produite toute la netteté et tout l'éclat que l'on peut désirer.

Lorsque l'on veut effectuer un tirage assez fort, on peut se ser-

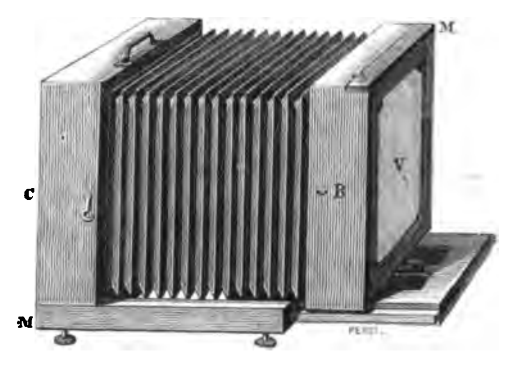


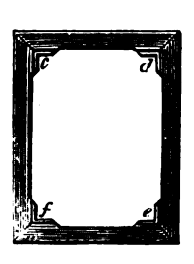
FIG. 261. — Châssis à soufflet.

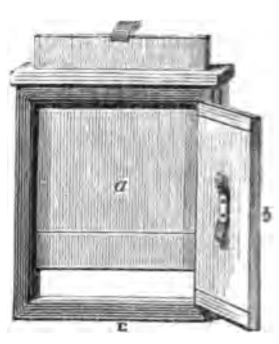
vir avec avantage de la chambre noire à *soufflet* (fig. 261), qui tient fort peu de place quand elle est fermée. C'est la partie antérieure qui porte l'objectif. La partie postérieure est en B. Le soufflet est entre C et B. La figure est d'ailleurs assez claire pour que nous n'ayons rien à ajouter aux détails qu'elle présente.

Châssis à glace (fig. 262, 263). L'écran de verre qui forme le fond de la caisse à tirage est fixé dans un cadre E qui peut s'enlever à volonté, et que l'on peut remplacer par une autre pièce faisant partie du même appareil. Cette nouvelle pièce est connue sous le nom de *châssis à glace* ou *châssis de chambre noire*.

Le châssis à glace représenté dans la figure ci-dessous se compose d'un cadre de bois d'une certaine épaisseur que l'on peut fermer sur une de ses faces par une planchette pliante *a*, et sur l'autre face par une porte à charnière *b*. A l'intérieur, le châssis est muni de coins en relief *c d e f* destinés à supporter la glace et à faire qu'elle ne repose pas sur toute l'étendue du bois.

Mode opératoire.— 1° Nettoyer la plaque de verre en la frottant avec un tampon de linge ou de coton imbibé d'un mélange d'alcool et de tripoli fin (1). Enlever les dernières traces de tripoli avec du coton bien sec. Comme le verre ainsi frotté attire à lui les poussières qui voltigent dans l'air, il est nécessaire d'attendre que





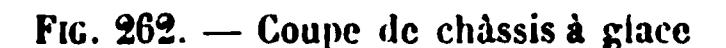


FIG. 262. — Coupe de châssis à glace

FIG. 263. — Châssis à glace.

son état électrique ait cessé avant de procéder aux opérations ultérieures. On détache alors, au moyen d'un blaireau, tous les corpuscules que cette attraction momentanée a déposés sur sa surface ;

2° Placer l'objet qu'il s'agit de reproduire à une distance convenable en avant de l'appareil de Daguerre ; ôter le couvercle de l'objectif. Couvrir le verre dépoli d'un drap noir, et lui donner à l'aide du tirage à crémaillère la position convenable pour que l'image de l'objet vienne s'y peindre nettement. Fixer alors l'écran à l'aide de

(1) Nous supposons ici qu'il s'agit d'une glace neuve dont la surface est simplement ternie par un peu de poussière ou de matière grasse. S'il s'agissait d'une glace qui eût déjà servi, il faudrait un nettoyage plus radical. On commencerait par débarrasser la plaque du collodion adhérent ; on la laisserait ensuite séjourner pendant plusieurs heures dans de l'acide nitrique étendu, puis on la laverait à l'eau pure.

la vis, et achever la mise au point avec le pignon de l'objectif. On peut s'assurer de la netteté de l'image au moyen de la loupe ;

3° Étendre le collodion uniformément (1) sur toute la surface de la plaque préalablement nettoyée, de manière à obtenir une couche qui soit partout d'épaisseur parfaitement égale. Incliner ensuite cette plaque vers l'un de ses angles, afin de laisser s'écouler l'excès de liquide (2) ;

4° Aussitôt que la plaque a pris un aspect voilé, la plonger dans une solution de nitrate d'argent (3), en évitant avec soin les radiations chimiques de la lumière solaire. Cette opération doit, par conséquent, se faire dans l'obscurité ou dans une pièce éclairée d'une lumière jaune. On maintient la plaque dans le bain pendant une minute, c'est-à-dire pendant le temps nécessaire pour que la couche de collodion perde son aspect gras et se laisse mouiller par la solution d'argent ;

(1) Le collodion que l'on emploie pour les usages photographiques a une composition excessivement variable. Celui qu'on destine à des épreuves positives directes doit être choisi de telle sorte qu'il donne des noirs métallisés, des ombres parfaitement exemptes de voiles, et une grande légèreté dans les clairs de l'épreuve. Voici, d'après M. Bourbouze, la formule d'un collodion qui réalise ces conditions :

Éther rectifié non acide	65 gram.
Alcool à 95°	35 —
Iodure de zinc	1 —
Bromure de zinc	0gr,20
Fulmicoton	1 gram.

Faites dissoudre l'iodure et le bromure dans l'alcool ; ajoutez le fulmicoton légèrement cardé dans les doigts et en dernier lieu l'éther par petites portions. Quand le mélange se sera éclairci par un repos de cinq à six jours, décantez.

L'observation apprend que le collodion ainsi préparé ne doit pas être trop nouveau quand on le destine aux positifs sur verre. Si on veut l'employer de suite, il faut le mêler avec du collodion ancien ou l'additionner d'un peu de teinture d'iode.

(2) Cet excès de liquide ne doit pas être reçu dans le flacon même d'où on la versé. Bien que la glace ait été nettoyée avec soin, elle peut encore retenir quelques impuretés qui se mêleraient au collodion et nuiraient à la netteté des épreuves ultérieures. On reçoit cet excès de liquide dans un verre à pied bien propre, d'où il est ensuite versé dans un flacon spécial dit *appareil de dépuration*, lequel consiste en un vase allongé tout à fait semblable à la pissette de Berzelius.

(3) Le bain d'argent qui convient le mieux pour cet usage est ainsi formé :

Nitrate d'argent cristallisé, non acide	8 gram.
Eau distillée	100 —

Le nitrate d'argent le mieux cristallisé est toujours acide, et il est même d'autant plus acide que les cristaux sont plus beaux et mieux formés. Il importe de le purifier par plusieurs cristallisations successives dans l'eau pure. L'observation a montré, en effet, que l'acidité du nitrate d'argent ralentit l'action de la lumière sur le collodion sensibilisé.

Dès que ce résultat est obtenu, on tire la plaque du bain, on la fait égoutter, et on la place dans le châssis à glace que l'on ferme complétement;

5° L'objet à reproduire étant toujours au-devant de l'appareil, et l'image de cet objet ayant son maximum de netteté sur l'écran provisoire, enlever cet écran et le remplacer par le châssis qui renferme la plaque sensible. Démasquer cette plaque en soulevant la planchette pliante du châssis; tout étant bien en repos, ouvrir l'obturateur de l'objectif et maintenir l'action de la lumière pendant 15 secondes environ (1). Au bout de ce temps abaisser la planchette pliante et enlever le châssis;

6° Retourner dans la chambre obscure. Ouvrir le châssis; en extraire la plaque qui a été insolée et sur laquelle on n'aperçoit encore aucune image. Verser sur cette plaque, à l'aide d'un verre à pied, une solution de sulfate de fer composée de la manière suivante :

Protosulfate de fer cristallisé...........	4	grammes.
Eau distillée.........................	100	—
Acide acétique cristallisable............	4	—
Alcool à 95°.........................	4	—

On a soin que cette solution s'étende partout uniformément sur la plaque, et on fait écouler avec précaution le liquide excédant. L'image apparaît et s'accuse de plus en plus. On continue les lavages au sulfate de fer jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment développée. Elle est alors très-apparente, mais elle est négative;

7° Laver la plaque sous un filet d'eau, de manière à lui enlever jusqu'aux dernières traces de sulfate de fer; puis verser à sa surface une solution récente de cyanure de potassium à 4 p. 100. L'image se dépouille alors et devient positive. On continue jusqu'à ce que tout l'iodure d'argent soit enlevé, ce dont on juge par la disparition de la teinte jaune, en examinant la glace par derrière (2);

(1) La durée de l'exposition doit varier nécessairement selon que la lumière est plus ou moins vive. Quinze secondes expriment la durée moyenne correspondant à une intensité moyenne de la lumière ordinaire.

(2) Le cyanure de potassium dont il est ici question n'est pas le prussiate K^4FeCy^6, mais le sel haloïde KCy qui possède, comme on sait, des propriétés toxiques extrêmement marquées. Les dangers auxquels on se trouve sans cesse exposé par l'emploi d'un sel aussi vénéneux ont porté un grand nombre de photographes à remplacer le

8° Laver une dernière fois l'épreuve en la plongeant d'abord dans une cuvette remplie d'eau distillée; puis en la soumettant à un filet continu de ce liquide.

Quand elle est parfaitement sèche, vernir sa face antérieure avec du vernis préparé à cet usage, bien transparent, et recouvrir la face opposée d'un papier noir convenablement collé.

En se conformant scrupuleusement à la série d'opérations qui vient d'être décrite, on arrive à obtenir un positif sur verre dont la finesse est merveilleuse et dont l'aspect est fort agréable.

Théorie physico-chimique des positifs sur verre. — 1° Lorsqu'on verse du collodion parfaitement transparent sur une plaque de verre, celle-ci ne tarde pas, ainsi que nous l'avons dit, à prendre un aspect voilé. D'où vient cette opalescence?

L'éther qui entre pour une large part dans la composition du collodion s'évapore rapidement et produit beaucoup de froid. La vapeur d'eau que l'air renferme toujours en quantité plus ou moins grande, se condensant peu à peu sur la couche liquide ainsi refroidie, modifie de plus en plus ses propriétés dissolvantes, et il arrive un moment où le fulmicoton, ne pouvant plus se maintenir complétement dissous, se sépare en partie et donne au liquide l'aspect particulier qu'il présente.

2° Au moment où la plaque recouverte de collodion ioduré est plongée dans le bain d'argent, elle prend une apparence grasse toute particulière; il semble qu'elle refuse de se laisser mouiller.

cyanure de potassium par l'hyposulfite de soude qui dissout comme lui l'iodure d'argent, et dont le maniement ne peut entraîner aucune conséquence fâcheuse pour l'opérateur. Mais l'hyposulfite de soude a le triple désavantage, au point de vue pratique, d'agir moins vite que le cyanure de potassium, de donner des blancs moins purs et de s'enlever plus difficilement par l'eau. Ce dernier inconvénient est surtout très-grave; car, pour peu que l'épreuve retienne la moindre trace d'hyposulfite, elle se couvre au bout de quelque temps de taches étoilées qui ne tardent pas à la détruire, même alors qu'elle est parfaitement vernie.

Voici, d'ailleurs, la composition de la solution d'hyposulfite que l'on destine au fixage des positifs sur verre:

Hyposulfite de soude cristallisé	100
Eau distillée	1000

Cette solution peut être préparée d'avance; le temps ne change rien à ses propriétés. La solution de cyanure de potassium est au contraire très-altérable: le sel qu'elle renferme se change graduellement en carbonate et perd peu à peu la faculté de dissoudre l'iodure d'argent. Aussi est-il nécessaire de ne dissoudre le cyanure dans l'eau qu'à mesure du besoin, et de sacrifier les solutions anciennes.

Mais bientôt l'adhérence s'établit ; au bout d'une minute elle est complète, et la solution d'argent s'étend alors uniformément sur toute la surface du collodion. Quelle est la cause qui détermine ces changements successifs dans la capillarité réciproque des deux liquides ?

La cause est l'action chimique qui s'établit entre les éléments dissous. L'iode que renferme le collodion éthéré et l'argent qui existe dans la solution aqueuse se combinent peu à peu pour former de l'iodure d'argent, et l'affinité chimique qui détermine la réunion de ces deux éléments détermine en même temps l'adhérence de plus en plus marquée des deux liquides qui les tenaient séparément dissous. On remarque d'ailleurs qu'à mesure que le contact se prolonge, la couche de collodion devient de plus en plus blanche par la formation progressive de l'iodure d'argent qui s'interpose dans sa masse et la rend uniformément laiteuse dans toute son étendue.

3° Que se passe-t-il maintenant pendant l'exposition à la lumière et pendant le traitement au sulfate de fer ? Pourquoi la plaque devenue sensible par l'interposition de l'iodure d'argent ne présente-t-elle aucune trace visible de décomposition après que la lumière a agi sur elle, et pourquoi l'image que cette décomposition aurait dû produire se manifeste-t-elle tout à coup au contact du sulfate de fer ? Pourquoi enfin, si cet agent chimique a réellement la propriété de réduire l'iodure d'argent, borne-t-il son effet réducteur aux points de la plaque qui ont été frappés par la lumière, et qui correspondent à une sorte d'image invisible que celle-ci aurait tracée pendant son action ?

Lorsque l'iodure d'argent a subi, pendant 15 secondes, l'action de la lumière, aucune image n'apparaît sur la plaque, et il semble en effet que le collodion soit demeuré complétement insensible aux rayons lumineux qui l'ont frappé.

Cependant il y a eu action réelle. Cette action a été trop courte, il est vrai, pour entraîner la réduction immédiate de l'iodure d'argent, mais elle a été suffisante pour impressionner (1) ses molé-

(1) Cette impression qu'éprouve la plaque sensible lorsqu'elle est exposée pendant un temps très-court à l'action de la lumière diffuse est une action purement physique, et qui ne doit pas être confondue avec l'action chimique que cette même lumière lui fait éprouver quand elle agit pendant un temps suffisamment long.

Pour se convaincre de la différence qui existe à ce point de vue, il suffit de prendre

cules, c'est-à-dire pour rendre leur séparation possible sous l'action de causes qui eussent été impuissantes à les séparer sans cette excitation préalable.

Parmi les agents qui peuvent ainsi décomposer l'iodure d'argent lorsqu'il a reçu l'impression de la lumière, on distingue certaines matières organiques telles que l'acide pyrogallique, ou certains sels réducteurs tels que le protosulfate de fer (1). On leur donne en général le nom de révélateurs ou de *développateurs*, parce qu'on considère qu'ils développent à l'égard de l'iodure d'argent l'action réductrice que la lumière a commencée et qu'ils seraient par eux-mêmes incapables de produire. Ce qui montre l'exactitude de cette dernière assertion, c'est que le protosulfate de fer n'a de prise que sur l'iodure d'argent qui a été insolé, et que l'action qu'il exerce sur celui-ci est proportionnelle à la quantité de lumière qu'il a préalablement reçue.

4° Dans quel but ajoute-t-on au sulfate de fer, qui paraît seul nécessaire, de l'alcool et de l'acide acétique, et pourquoi l'image développée est-elle négative? L'addition de l'alcool et de l'acide acétique est un détail opératoire suggéré par l'observation. On a remarqué que l'alcool donne à la solution du sulfate de fer la propriété de couler facilement sur la plaque sans se séparer à la surface et sans produire de taches graisseuses. Quant à l'acide acé-

deux plaques semblables revêtues d'une même couche sensible, et de les exposer, dans une chambre obscure, à l'action d'un même spectre solaire, pendant des temps très-différents.

Celle pour laquelle l'action a été suffisamment prolongée se trouve noircie dans toute l'étendue du spectre visible; mais elle l'est très-peu en deçà comme au delà de ces limites. Celle qui n'a reçu l'action du spectre solaire que pendant un instant très-court n'est noircie en aucun point; mais elle a été impressionnée dans certaines régions du spectre, et peut fournir une image dans ces régions sous l'action d'un révélateur.

Or on remarque que l'image ainsi développée sur la seconde plaque ne correspond pas à l'image directement produite sur la première. Elle ne dénote aucune trace d'action dans le rouge, l'orange et le jaune; tandis qu'elle en accuse une très-vive non-seulement dans le bleu, l'indigo et le violet, mais dans la partie du spectre qui s'étend à une grande distance au delà de ces limites.

(1) L'action du protosulfate de fer sur l'iodure d'argent peut se représenter chimiquement par la formule suivante :

$$3\,(FeO.SO^3) + AgI = Fe^2O^3,3SO^3 + Ag + Fe\,I.$$

En sorte que le sel de fer passe au maximum en perdant le tiers de son fer qui se combine à l'iode pour former de l'iodure de fer, et l'argent se trouve ramené à l'état métallique.

tique, son effet est de préserver les noirs et de rendre les blancs plus brillants.

Pour comprendre que l'image développée par le sulfate de fer doit être négative, il suffit de réfléchir aux faits suivants :

Ce qui constitue l'image visible, c'est la transformation de l'iodure d'argent qui est blanc en argent métallique qui est noir quand il se manifeste sous la forme d'argent réduit. Les points de l'image qui se présentent comme les plus obscurs sont ceux qui ont reçu le plus de lumière ou, ce qui est la même chose, ceux qui correspondent aux points de l'objet qui étaient le plus vivement éclairés. Il est naturel d'après cela que tout soit inverse dans l'image produite, et dès lors les parties blanches étant rendues en noir, tandis que les parties noires sont rendues en blanc, l'épreuve obtenue doit être nécessairement une épreuve renversée, c'est-à-dire négative.

5° Quel est le véritable rôle du cyanure de potassium, et par quel mécanisme change-t-il l'image négative en image positive ?

Au moment où le sulfate de fer vient de produire son action révélatrice, l'image n'est encore ni très-nette, ni très-apparente, parce qu'elle est empâtée dans la masse d'iodure d'argent que la lumière n'avait pas impressionnée et qui, par conséquent, n'a éprouvé aucun changement de la part du réducteur. Il importe d'enlever cet iodure en excès, si l'on veut donner tout à la fois de la fixité à l'épreuve et de la netteté à l'image. Le cyanure de potassium est un des meilleurs dissolvants que l'on puisse employer dans ce but ; et quand nous disons qu'il dépouille l'image, nous entendons dire qu'il la débarrasse de l'iodure non décomposé qui l'empâte et la rend confuse.

Mais il reste à concevoir pourquoi cette image devient positive, et c'est ici qu'il convient de donner un mot d'explication sur l'état positif ou négatif des images.

En réalité, une même épreuve peut paraître négative ou positive suivant qu'elle est vue par transmission ou par réflexion. Si elle est placée entre l'œil et la lumière, les points recouverts d'argent réduit représentent la partie obscure : l'image est négative. Si au contraire elle est vue par réflexion, ces mêmes points représentent la partie brillante, puisque ce sont eux qui réfléchissent le plus de lumière : l'image est positive.

Or le cyanure de potassium, en dépouillant l'image, modifie le point de vue sous lequel elle se présente à l'œil, et fait qu'elle est vue par réflexion plutôt que par transmission. Cet effet se trouve complété par le soin qu'on a de placer cette image sur un fond noir; en sorte que la lumière réfléchie étant la seule qui puisse parvenir à l'œil, l'épreuve se trouve dans les conditions qui la rendent exclusivement positive.

QUARANTE-DEUXIÈME MANIPULATION

Préparer une épreuve négative sur verre, à l'aide du collodion ioduré et du bain d'argent, en développant par l'acide pyrogallique, et en fixant par l'hyposulfite de soude.

L'épreuve positive obtenue dans la manipulation qui précède reproduit très-fidèlement et jusque dans ses moindres détails l'objet ou le modèle qu'elle avait pour but d'imiter. Mais à côté de cet avantage, qui est très-précieux, elle présente l'inconvénient grave de ne pouvoir se reproduire elle-même. Il faut une pose nouvelle pour chaque épreuve que l'on veut obtenir d'un même objet, et les conditions de cette pose ne pouvant jamais être absolument les mêmes, il en résulte que les images successivement obtenues présentent entre elles des différences plus ou moins marquées.

La manipulation actuelle a pour but de fournir une épreuve *négative* des objets, c'est-à-dire une épreuve dans laquelle les ombres et les lumières aient une disposition inverse de celle qu'elles présentent dans le modèle. Ce n'est donc pas une image définitive, à proprement parler : c'est une épreuve provisoire à l'aide de laquelle on peut reproduire un nombre indéfini d'images positives absolument semblables entre elles, et cela sans qu'il soit besoin d'une nouvelle intervention du modèle. C'est pour cette raison qu'on donne à l'épreuve négative dont il s'agit le nom de *cliché*.

Les détails que comporte la préparation d'un cliché sont à peu de chose près les mêmes que ceux que nous avons développés dans

la manipulation qui précède. Peut-être auraient-ils été mieux placés dans la manipulation actuelle, qui résume en définitive le procédé généralement suivi par les photographes. Mais bien que la préparation des positifs sur verre ne soit plus pratiquée aujourd'hui que dans des cas très-rares, elle n'en constitue pas moins le moyen le plus simple d'obtenir la reproduction photographique d'un objet, puisqu'elle supprime l'intermédiaire du cliché et qu'elle conduit directement et par une manipulation unique au résultat définitif qu'on se propose d'obtenir.

Appareil. — L'appareil employé pour les négatifs sur verre est exactement le même que celui qui sert pour les positifs directs. Il comprend la chambre noire à tirage, représentée figure 262, et le châssis à glace également figure 264. Il n'y a rien à ajouter à la description qui en a été donnée.

Procédé opératoire. — Le principe et la marche du procédé opératoire sont également les mêmes que ceux qui ont été précédemment décrits. Exposer une plaque sensible à l'action momentanée de la lumière, développer l'image et la fixer, tels sont les trois points principaux du procédé que l'on suit ordinairement lorsqu'on veut obtenir soit un positif, soit un négatif sur verre. Les opérations à effectuer sont donc les mêmes. Nous allons les rappeler brièvement, renvoyant pour ce qui concerne chacune d'elles en particulier aux détails qui ont été donnés dans la manipulation qui précède. Nous insisterons toutefois sur les points qui différencient les deux procédés et sur les indications nouvelles qu'il est utile de donner en raison même de ces différences :

1° Nettoyer la plaque de verre en la frottant avec un tampon de linge ou de coton imbibé d'un mélange d'alcool et de tripoli fin.

2° Placer l'objet ou le modèle qu'il s'agit de reproduire à une distance convenable en avant de l'appareil de Daguerre, et régler très-exactement la mise au point ;

3° Étendre sur la plaque de verre le collodion ioduré dont nous avons donné précédemment la composition, en ayant soin qu'il soit récemment préparé, complétement incolore et qu'il ne renferme pas le moindre excès d'iode (1).

(1) C'est là une première différence dont nous devons donner l'explication

4° Plonger cette plaque de verre, devenue uniformément opaline, dans le bain de nitrate d'argent à 8 pour 100 (1), jusqu'à disparition de l'aspect gras. Cette opération, de même que celles qui vont suivre, doit se faire dans l'obscurité ou dans une pièce éclairée d'une lumière jaune. Quand la couche de collodion a pris une apparence laiteuse, suffisamment opaque, on la tire du bain d'argent; on la laisse s'égoutter pendant quelques instants, et on l'introduit dans le châssis à glace dont on ferme hermétiquement le volet mobile. On a soin de maintenir le châssis dans la position qu'il doit avoir dans la chambre noire;

5° S'assurer que la mise au point de l'appareil de Daguerre est toujours exacte. Enlever l'écran provisoire de cet appareil et le remplacer par le châssis qui renferme sa plaque sensible. Démasquer cette plaque et exposer à la lumière pendant 30 secondes environ (2). Au bout de ce temps, abaisser la planchette pliante et enlever le châssis;

6° Retourner dans la chambre obscure. Ouvrir le châssis et en extraire la plaque qui a reçu l'impression de la lumière, mais sur

remarqué que le collodion, composé comme il a été dit, donne peu de jours après sa préparation des résultats différents de ceux qu'il fournit lorsqu'il est préparé depuis plusieurs mois.

Le collodion neuf produit dans le bain d'argent des couches blanches dont l'opacité est considérable et qui s'impressionnent très-rapidement; mais les images développées par le sulfate de fer sont en général peu intenses. L'observation montre qu'il convient particulièrement pour la préparation des clichés.

Le vieux collodion donne, au contraire, des couches qui sont presque transparentes et qui ne s'impressionnent que lentement; mais les images développées par le révélateur sont très-intenses. Ce collodion s'applique avantageusement à la préparation des positifs sur verre.

(1) Le bain d'argent est le même que celui qui sert pour les positifs sur verre. Chaque plaque collodionnée que l'on y plonge enlève, par la transformation de l'iodure alcalin contenu dans sa couche, une quantité correspondante de nitrate d'argent : le bain s'appauvrit donc de plus en plus. Mais comme une solution à 6 pour 100 suffit et que, même après un grand nombre d'épreuves tirées, le titre du bain est encore supérieur à ce chiffre, on regarde comme inutile de le renforcer. La solution est épuisée mécaniquement avant que son titre soit devenu trop faible.

(2) Ici, comme pour les positifs sur verre, la durée de l'exposition à la lumière est extrêmement difficile à préciser. Voici les principales circonstances dont on doit tenir compte :

1° *L'intensité de la lumière qui éclaire l'objet.* — Dans le cas le plus ordinaire où l'on fait usage de la lumière diffuse du soleil, la pose exige environ 30 secondes, et dépend d'ailleurs de la sensibilité de la substance photogénique. L'emploi du collodion humide constitue le procédé le plus rapide dont dispose la photographie.

2° *La distance focale de l'objectif.* S'il était permis de donner une expression mathématique à l'influence de cette cause, on pourrait dire que le temps nécessaire à la

laquelle aucune image n'est encore visible. Commencer le développement de cette image avec la solution de protosulfate de fer à 4 pour 100 (1).

Laver pour enlever jusqu'aux dernières traces de ce sel, et renforcer le développement avec une solution d'acide pyrogallique (2) ainsi composée :

Acide pyrogallique	3	grammes.
Eau distillée	900	—
Acide citrique	1	—

pose est proportionnel au carré de la distance qui sépare l'objectif de la plaque sensible. Par conséquent, si l'on substitue à l'objectif de l'appareil un autre objectif de même ouverture, mais de distance focale deux fois plus grande, on est obligé de donner à la pose une durée quatre fois plus considérable.

3° *L'ouverture du diaphragme placé au-devant de l'objectif.* Ici encore on peut établir cette relation que la rapidité de l'impression lumineuse est proportionnelle à la surface correspondant à l'ouverture du diaphragme de la lentille. C'est-à-dire que si une épreuve vient en dix minutes avec une lentille armée d'un diaphragme dont l'ouverture a 1 centimètre de diamètre, il ne faudra que le quart de ce temps ou 2 minutes 1/2, si l'ouverture du diaphragme a un diamètre double. Ce n'est là toutefois qu'une loi approximative.

4° *La dimension et la couleur des objets à reproduire.* On comprend qu'il faut d'autant moins de temps que l'image photographique est plus petite par rapport à l'objet. Cela rentre dans la condition déjà appréciée au paragraphe n° 2.

Quant à la couleur de l'objet, on se rend facilement compte de l'influence qu'elle peut avoir sur la durée de la pose en se rappelant que les divers rayons du spectre ont une activité chimique très-différente :

Supposons que l'objet soit de couleur jaune; les rayons qu'il envoie à l'objectif ont alors une propriété éclairante considérable, mais leur action chimique est nulle ou très-faible ; aussi faut-il un temps très-long pour que la couche collodionnée ait une impression sensible.

Supposons, au contraire, que l'objet à reproduire ait une couleur violette; les rayons qu'il transmet ayant alors un activité chimique considérable, le temps nécessaire à l'impression de l'image se trouve, par cette seule cause, réduite à une très-courte durée.

(1) Lorsqu'une image est développée par l'action du sulfate de fer, elle présente toujours, quand on l'examine à la loupe, un réseau extrêmement fin qui couvre toute sa surface. C'est là un défaut qui devient très-apparent dans les épreuves amplifiées. Aussi le sulfate de fer doit-il être exclu d'une manière absolue toutes les fois que l'image doit être soumise à une amplification plus ou moins considérable.

(2) L'acide pyrogallique $C^{12}H^6O^6$ est un acide solide et cristallisé qui se produit par sublimation lorsque l'acide gallique est exposé à une température de 200 degrés.

Il agit comme le sulfate de fer à l'égard de l'iodure d'argent, mais l'action des deux réactifs diffère en quelques points:

Le sulfate ferreux exige une impression préalable moins vive, ou, ce qui est la même chose, un temps de pose moins long. Les images qu'il développe ont plus de douceur et de délicatesse que celles que développe l'acide pyrogallique; mais elles n'ont pas une intensité suffisante pour former des clichés ou épreuves négatives. En faisant succéder l'emploi de l'acide pyrogallique à celui du sulfate de fer, on remédie très-bien à ce défaut d'intensité.

Il est à remarquer que l'acide pyrogallique qui se conserve très-bien quand il est

Donner à l'image l'intensité nécessaire en lavant la plaque à plusieurs reprises avec le mélange suivant (1) :

Solution précédente....................	6 parties.
Solution de nitrate d'argent à 2 pour 100.	1 —

Continuer les lavages avec ce liquide complexe jusqu'à ce que que les teintes de l'épreuve soient suffisamment développées, et terminer par un dernier lavage très-abondant à l'eau ordinaire.

7° Fixer l'épreuve au moyen d'une solution d'*hyposulfite de soude* composée de 100 grammes de ce sel cristallisé pour un litre

sec, éprouve une altération prompte lorsqu'il est dissous. Il brun italors très-rapidement en absorbant l'oxygène de l'air Si cette altération n'est pas très-avancée, ce dont on juge d'après l'état de transparence de la liqueur, on peut encore l'employer pour les usages photographiques. Mais si la solution est devenue trouble, noire et opaque, elle doit être absolument rejetée. Dans tous les cas, l'acide qui a servi à développer une première image ne doit jamais être employé pour en développer une seconde.

Il est indispensable, avant de traiter la plaque par l'acide pyrogallique, qu'elle soit complétement débarrassée du sulfate de fer qu'elle peut encore retenir. Cet acide, en effet, colore en bleu intense les sels de protoxyde de fer, et en rouge foncé les sels de peroxyde du même métal. C'est pour éviter ces colorations qui porteraient un trouble dans la netteté des images, que nous recommandons de les laver avec le plus grand soin.

Certains opérateurs n'adoptent qu'avec réserve l'emploi successif du sulfate de fer et de l'acide pyrogallique, parce qu'on a remarqué qu'il se forme souvent des taches pendant la seconde opération. Mais on les évite au moyen des précautions que nous venons d'indiquer; et, en présence d'ailleurs de la nécessité bien reconnue de donner à l'image développée le degré d'intensité qui lui manque, on ne peut guère se passer d'employer l'acide pyrogallique qui est le meilleur réducteur dont on puisse faire usage pour cet objet.

(1) Il arrive souvent que l'image développée par le sulfate de fer et renforcée par l'acide pyrogallique ait encore une intensité trop faible, et que le cliché qu'elle représente donne des positifs d'un ton trop pâle. On ne peut cependant, sous peine de détériorer l'épreuve, prolonger l'action de l'acide pyrogallique au delà du terme où ce liquide prend une teinte brune. C'est alors qu'on fait usage du mélange de la composition indiquée. Le nitrate d'argent est peu à peu réduit par l'acide pyrogallique L'argent métallique qui provient de cette réduction se dépose régulièrement sur les parties noires de l'image et lui donne le degré d'intensité nécessaire.

Il est utile de remarquer qu'un réducteur, quelle que soit sa nature, n'agit sur l'iodure d'argent que la lumière a frappé qu'autant que cet iodure est en contact avec un excès de nitrate d'argent. C'est ce qui explique le mode d'action de la liqueur renforçante où l'acide pyrogallique intervient concurremment avec le nitrate.

Le meilleur fixateur serait, d'après Mouckhoven, qui fait autorité en pareille matière, une solution de 800 grammes de *sulfocyanure de potassium* ou d'*ammonium* dans un litre d'eau. Ce sel agit à la façon du cyanure, mais il ne dégage pas d'odeur. Il s'enlève facilement de la couche par un simple lavage, et s'il en reste des traces, elles ne compromettent pas l'inaltérabilité du cliché. Mais il faut suivre exactement la formule ci-dessus prescrite, et ne pas diminuer dans un but d'économie la dose du sulfocyanure.

d'eau (1). On voit disparaître rapidement la couleur laiteuse du collodion ; l'image se dépouille comme avec le cyanure de potassium, et l'iodure d'argent sur lequel la lumière n'a pas agi se trouve entraîné d'une manière complète. Lorsque les blancs sont devenus tout à la fois transparents, il ne reste plus qu'à laver à grande eau et à laisser sécher spontanément la plaque en la plaçant dans le support à rainure spécialement destiné à cet usage.

8° Enfin, quand l'épreuve doit servir à tirer un grand nombre de positifs, vernir sa surface, soit avec de l'eau de gomme, soit avec un vernis résineux à l'ambre ou au copal (2).

Le procédé qui vient d'être décrit présente des avantages et des inconvénients selon les conditions au milieu desquelles on opère. La description paraît compliquée, mais la pratique est d'une simplicité extrême. Cinq à six minutes suffisent ordinairement pour exécuter toute la série d'opérations que nous venons d'énumérer.

Dans un négatif bien réussi doivent exister entre les parties opaques et transparentes des oppositions harmonieuses en rapport avec celles de l'objet qui a servi de modèle. Si le temps de l'im-

(1) L'hyposulfite de soude est ici préféré au cyanure de potassium, quoiqu'on puisse également obtenir de bons effets avec le dernier sel. Mais on a remarqué dans l'emploi du cyanure alcalin certains inconvénients qui, peu graves dans la préparation isolée d'un positif sur verre, peuvent avoir des conséquences fâcheuses dans la préparation d'un cliché qui doit servir à la reproduction d'un grand nombre d'épreuves, et qui par cela même doit être aussi parfait et aussi irréprochable que possible. C'est ainsi que le cyanure de potassium ne se borne pas à dissoudre l'iodure d'argent et la combinaison argentico-organique qui l'accompagne, mais qu'il favorise l'oxydation de l'argent métallique au contact de l'air, de sorte que les légers détails de l'image disparaissent toujours plus ou moins sous son influence. L'hyposulfite de soude n'a pas cet inconvénient. Mais son emploi oblige, ainsi que nous l'avons dit dans le chapitre précédent, à des lavages beaucoup plus prolongés que ceux que nécessite le cyanure.

(2) La couche de collodion qui recouvre le cliché est, comme on peut le prévoir, extrêmement fragile et s'éraille avec une grande facilité sous l'influence d'un léger frottement.

La gomme est employée sous forme de solution aqueuse, à 5 pour 100, soigneusement filtrée, et on y ajoute un peu d'alcool pour s'opposer à la production des moisissures. Cette opération peut être effectuée, avant la dessiccation de l'épreuve, après le dernier lavage qui suit l'action du fixateur.

Les vernis résineux sont plus résistants et conviennent mieux pour les clichés qui doivent fournir un grand nombre de positifs. Le meilleur est celui qui est composé d'ambre jaune fondu dissous dans la benzine. Il s'applique à froid, comme le collodion, sèche très-vite, et ne se ramollit pas au soleil.

Si l'épreuve est destinée à donner des positifs par amplification, il est préférable de ne pas la vernir du tout. On évite ainsi les petits grains de poussière qui s'attachent inévitablement au vernis pendant la dessiccation, et qui produisent les effets les plus désagréables sur les positifs amplifiés.

pression a été bien déterminé, les portions les plus éclairées de l'objet se manifestent par des noirs presque entièrement opaques sur lesquels se détachent en clair les détails les plus obscurs, les demi-teintes conservant une intensité moyenne. Il faut, d'ailleurs, une assez grande habitude pour saisir avec précision l'instant où l'on doit arrêter l'action du révélateur et pour apprécier si l'action de la lumière n'a été ni trop longue ni trop courte.

Dans le premier cas, l'image acquiert en quelques secondes, sous l'action du bain de fer, une teinte uniformément rouge sur laquelle se dessinent, d'une manière confuse, les détails de l'objet. Ce défaut est sans remède ; l'image est perdue.

Si, au contraire, la pose a été trop courte, l'image apparaît avec lenteur ; les noirs n'arrivent qu'avec peine à l'intensité voulue ; les demi-teintes manquent le plus souvent, et le résultat définitif, dur et heurté, ne peut fournir que des positifs sans aucune harmonie; aussi n'est-ce que dans certaines limites que l'on doit recourir au renforcement, ce moyen n'ayant quelque valeur que lorsque l'épreuve est venue presque à point.

QUARANTE-TROISIÈME MANIPULATION

Préparer une épreuve photographique positive sur papier. Disposer, à cet effet, un papier chloruré très-sensible au contact du négatif sur verre obtenu dans l'opération précédente. Exposer à l'action de la lumière. Fixer l'épreuve.

La manipulation actuelle est complémentaire de la précédente. Son objet est d'utiliser le cliché sur verre que cette manipulation a fourni, et d'en obtenir, par simple juxtaposition, dans les conditions convenables, des épreuves positives sur papier aussi fidèles et aussi stables que possible.

PRINCIPE. — Lorsqu'on vient à plonger dans une dissolution de nitrate d'argent une feuille de papier que l'on a enduite préalablement de chlorure de sodium ou de tout autre chlorure alcalin, il

se forme dans la texture de ce papier une incrustation blanche due au *chlorure* d'argent résultant de la réaction produite. Le papier ainsi incrusté devient *sensible*, car le chlorure d'argent jouit de la propriété de noircir rapidement dès qu'on l'expose au soleil ou même à la lumière diffuse.

Si donc on applique un pareil papier sur un des négatifs obtenus dans la manipulation qui précède, l'action de la lumière ne s'exerçant que dans les points qui ne sont pas masqués par les noirs du cliché on comprend qu'elle doit produire une image négative de ce cliché et par suite une image positive de l'objet qu'il représente. C'est en effet ce que l'observation confirme de la manière la plus éclatante. L'image étant ensuite traitée par l'hyposulfite de soude qui la débarrasse du chlorure d'argent et par l'eau qui la débar-

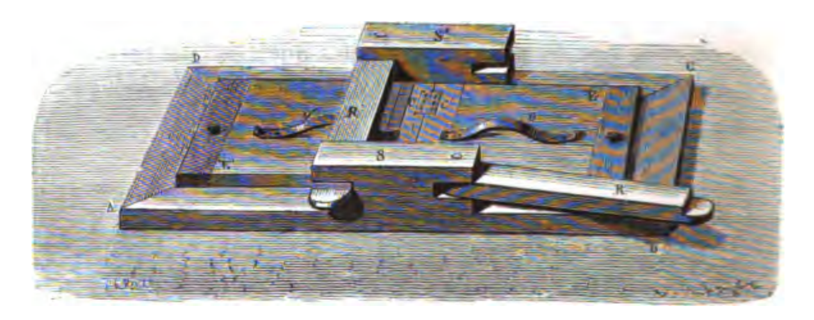


FIG. 264. — Châssis à reproduction.

rasse de l'hyposulfite de soude, on obtient finalement une épreuve jouissant de la fixité et de l'inaltérabilité nécessaires.

Tel est le principe théorique du procédé des positifs sur papier. Ajoutons, toutefois, que pour donner un ton plus riche à l'image on a coutume de faire virer sa nuance à l'aide d'un sel d'or que l'on fait agir sur l'épreuve avant de la fixer.

Description de l'appareil.—L'appareil qui sert pour les positifs sur papier s'appelle châssis à reproduction. Il est représenté dans la figure ci-contre (fig. 264). ABCD est un cadre de bois dans lequel se trouve enchâssée, d'une manière fixe et invariable, une glace de verre transparente plus ou moins épaisse. Cette glace forme la face antérieure du châssis à reproduction.

La face postérieure de ce même châssis est constituée par deux planchettes de bois EE′, mobiles l'une et l'autre autour d'un axe transversal au moyen de charnières représentées en CC′. Deux pièces fixes SS′ servent d'attache à deux fermoirs RR′ qui permettent d'ouvrir à volonté l'appareil ou de le maintenir fermé.

Dans ce dernier cas on donne au fermoir la position R′. Il presse d'une manière continue sur le ressort O′, et par suite sur la planchette E′ qu'il maintient hermétiquement close : l'adhérence entre les deux pièces interposées se trouve ainsi garantie par cette pression même.

Si l'on veut au contraire ouvrir l'appareil, on donne au fermoir la position R. Toute pression cessant sur le ressort O, on peut sou lever la planchette E; on ne dégage en réalité qu'une moitié de l'appareil, et la pression subsistant tout entière pour l'autre moitié, aucun déplacement n'est à craindre entre le cliché et le papier sensible dont il est recouvert.

Détail du procédé opératoire. — 1° *Choix et chloruration du papier.* — Choisir un papier blanc mince de Saxe ou de Rives, collé à la gélatine ou à la résine (1), et l'étendre par sa face la plu unie sur le bain suivant :

Chlorhydrate d'ammoniaque............	5 grammes.	
Eau ordinaire........................	100 —	(2)

Prolonger le contact pendant 3 minutes. Retirer du bain et sécher complétement entre des doubles de papier buvard.

(1) La nature du papier exerce une grande influence sur la couleur de l'épreuve au sortir du châssis à reproduction. Il existe aujourd'hui des maisons spéciales où l'on trouve des papiers fabriqués tout exprès pour la photographie. On trouve même des papiers recouverts à l'avance d'albumine et de chlorure de sodium, ce qui supprime le traitement actuel et permet de les immerger directement dans la solution d'argent.

(2) On filtre cette solution dans une grande cuvette carrée en verre ou en gutta-percha (fig. 265). Saisissant alors la feuille de papier par son extrémité, on présente

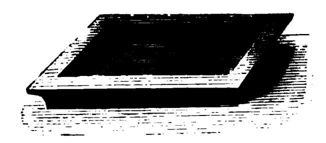


Fig. 265. — Cuvette en gutta-percha.

sa face la plus unie au liquide, et on la fait adhérer d'abord par son milieu, puis par les parties extrêmes que l'on abaisse régulièrement et alternativement.

2° *Sensibilisation du papier.* — Le papier étant recouvert de sel ammoniac, le poser par sa face chlorurée sur le bain suivant :

Nitrate d'argent	20 grammes.	
Eau distillée	100 —	(1)

Maintenir le contact pendant 4 à 5 minutes. Faire ensuite égoutter le papier et le suspendre par un de ses angles pour le sécher complétement.

Cette seconde opération s'effectue dans l'obscurité ou dans une pièce éclairée d'une lumière jaune (2).

3° *Disposition des épreuves dans le châssis.* — Placer sur la glace du châssis à reproduction le cliché obtenu dans la manipulation précédente, en ayant soin que la face qui n'est pas couverte de collodion soit précisément celle qui touche cette glace. Appliquer sur le cliché le papier sensible qui doit en recevoir l'empreinte, et lui donner une disposition telle que sa couche impressionnable soit en contact immédiat avec la face collodionnée du cliché.

Fermer alors le châssis. Les ressorts OO′ pressent à la fois sur les deux pièces et les maintiennent exactement appliquées l'une contre l'autre.

4° *Exposition à la lumière.* — Exposer la glace du châssis à l'action du soleil ou de la lumière diffuse (3). Le papier sensible

(1) L'expérience montre que si le titre de la solution d'argent n'est pas supérieur à celui de la solution salée, l'épreuve reste grise et sans vigueur. Il faut donc, à mesure que le bain d'argent s'appauvrit par l'usage, compenser les pertes successives qu'il éprouve par des additions correspondantes de nitrate. Nous ferons remarquer, toutefois, que si le titre de 20 pour 100 paraît nécessaire lorsqu'on fait usage de papier albuminé, celui de 15 pour 100 peut rigoureusement suffire lorsqu'on emploie le papier collé ordinaire.

Quant à la manière de plonger le papier dans le bain d'argent, elle est exactement la même que celle que nous avons indiquée pour l'immersion dans le bain salé. La seule précaution que nous devions ajouter est celle d'expulser complétement les bulles d'air qui adhèrent à la surface du papier.

Quand on a préparé un grand nombre de feuilles sensibles, on les superpose entre des doubles de papier buvard, et on les emploie aussi promptement que possible, attendu qu'elles ne tardent pas à noircir, même en dehors de la lumière, par l'action réciproque et spontanée des éléments chimiques dont elles sont pénétrées.

(2) Les rayons chimiques n'agissent pas, à beaucoup près, aussi énergiquement sur ce papier sensible que sur le collodion à l'iodure d'argent. Aussi n'a-t-on rien à craindre en opérant à la lumière jaune.

(3) Le papier au chlorure d'argent se colore peu à peu sous l'action de la lumière [illegible]

reçoit cette action dans tous les points qui ne sont pas interceptés par les noirs du cliché. On prolonge l'exposition jusqu'à ce que l'épreuve ait acquis la teinte et l'intensité nécessaires.

Le temps que ce résultat exige varie nécessairement selon que la lumière est plus ou moins vive (1).

5° *Virage de l'épreuve.* — Extraire l'épreuve du châssis. La plonger pendant quelques minutes dans l'eau distillée et l'y retourner plusieurs fois pour favoriser l'imbibition du papier et la dissolution du nitrate d'argent qu'il contient. La soumettre ensuite à un lavage sous un filet d'eau jusqu'à ce que le liquide qui provient de ce lavage ne donne plus le moindre trouble par les chlorures alcalins.

La plonger alors dans un bain de virage ainsi composé :

Chlorure d'or.........................	1 gramme.	
Phosphate de soude cristallisé..........	20 grammes	
Eau distillée.........................	1000 —	(2)

Introduire dans une petite auge en porcelaine la quantité de ce liquide qui est nécessaire pour l'immersion complète de l'épreuve.

devient successivement bleu pâle, bleu pourpre, pourpre foncé, noir, noir gris métallisé, olive.

On ouvre de temps à autre une des moitiés du châssis pour juger de la nuance que présente l'épreuve. Il est nécessaire que la teinte à laquelle on s'arrête soit plus foncée que celle qu'on veut obtenir ; car elle diminue par les traitements successifs auxquels elle est soumise, et le fixateur surtout lui enlève beaucoup de sa puissance.

(1) L'exposition à la lumière donne lieu à deux remarques pratiques très-importantes :

1° Si le cliché que l'on emploie à la préparation du positif sur papier est récemment verni, il faut, de toute nécessité, opérer à la lumière diffuse. La chaleur des rayons solaires aurait pour effet de ramollir les vernis et d'établir une adhérence fâcheuse entre les deux épreuves.

2° Le papier sensible que l'on applique sur le cliché doit être parfaitement sec ; s'il en était autrement, l'humidité s'échapperait des fibres du papier, se condenserait sur la couche collodionnée, et le nitrate d'argent ne tarderait pas à noircir l'epreuve négative.

Pour la même raison, on doit avoir le plus grand soin, si le contact des deux épreuves doit se prolonger pendant la nuit, de placer le châssis dans un lieu chaud et sec, pour éviter toute condensation de vapeur d'eau sur le cliché.

(2) On fait dissoudre séparément les deux sels, et on mêle ensuite les deux dissolutions. Aucun précipité ne se forme au moment de leur mélange ; mais la teinte jaune s'affaiblit graduellement, et au bout d'une heure le liquide est devenu tout à fait incolore. C'est à ce moment qu'il convient d'employer le bain de virage ; car, avant le terme de sa décoloration, il agit comme simple solution de chlorure d'or et il a, comme celle-ci, l'inconvénient de rougir l'épreuve.

La solution dont il s'agit doit donc être préparée depuis une heure au moins ; mais

On voit la teinte de celle-ci se modifier peu à peu et donner par *virage* un très-beau ton noir qui marque le terme auquel on doit cesser l'immersion.

Extraire alors l'épreuve du bain et la soumettre à un nouveau lavage à l'eau distillée.

6° *Fixage de l'épreuve.*—Fixer définitivement l'épreuve à l'aide de l'hyposulfite employé comme il suit :

Hyposulfite de soude cristallisé..........	1000 grammes.
Eau distillée..........................	4000 —

Cette solution étant versée dans une grande cuvette, immergez-y l'épreuve et maintenez-la plongée pendant 10 à 15 minutes (1). Au bout de ce temps, l'hyposulfite a dissous la totalité du chlorure d'argent, et l'image n'en retient plus aucune trace : on s'en assure par le moyen indiqué plus haut. Lavez alors l'épreuve d'une manière parfaite et complète, en la plongeant d'abord et à plusieurs reprises dans de grandes cuves remplies d'eau ordinaire, et en l'exposant ensuite sous un filet d'eau distillée, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne donne plus le moindre trouble par le bichlorure de mercure.

il ne faut pas cependant qu'elle le soit trop longtemps à l'avance. Elle peut, sans doute, se conserver pendant plusieurs jours, mais il est préférable de ne la préparer qu'à mesure du besoin et pour la journée même où elle doit être employée.

Le chlorure d'or qui figure dans la formule peut être remplacé sans inconvénient par un poids égal de chlorure double d'or et de sodium, sel cristallisé que l'on trouve très-pur dans le commerce.

Il est mieux, pour l'usage des manipulations, d'avoir deux solutions préparées à l'avance, l'une de phosphate de soude au $\frac{1}{5}$, l'autre de chlorure d'or au $\frac{1}{500}$. Au moment de procéder à l'opération du virage, on mêle quatre parties en poids de la première solution avec une partie de la seconde. La réaction s'établit et le mélange se décolore graduellement. On humecte alors l'épreuve avec une solution concentrée de chlorure de sodium que l'on étend à sa surface au moyen d'un pinceau, et on la plonge dans le bain de virage quand celui-ci est complétement décoloré.

(1) On reconnaît que l'épreuve est incomplétement fixée, ou, en d'autres termes, qu'elle retient encore du chlorure d'argent non décomposé dans ses fibres, à ce que l'image, placée entre l'œil et la lumière, laisse apercevoir un *poivré général* dans ses blancs. On ne doit enlever la feuille du bain fixateur que lorsque ce caractère a complétement disparu.

Il est bon de faire observer qu'une même solution d'hyposulfite de soude ne peut servir que pour un nombre limité de positifs, et que toutes les épreuves qui y seraient plongées au delà de ce nombre seraient sujettes à jaunir sous l'influence de l'air et de la lumière.

Il importe, en effet, que l'épreuve définitive ne retienne aucune trace d'hyposulfite. Nous avons signalé les inconvénients que la présence de ce sel entraîne au point de vue de la conservation de l'image.

Inconvénients que peuvent présenter les positifs sur papier. Causes auxquelles ces inconvénients se rattachent.

1° *L'épreuve manque de vigueur.* — Cela peut tenir, soit à ce que le négatif était trop transparent, soit à ce que le bain d'argent était trop faible, soit à ce que l'encollage manquait dans le papier.

2° *L'épreuve a trop de vigueur.* — Cela tient à ce que le négatif était heurté, c'est-à-dire qu'il présentait trop d'opposition entre les noirs et les blancs.

3° *L'épreuve présente une couleur rouge plus ou moins terne au sortir du châssis.* — Cela tient à ce que le bain salé était trop fort, ou le bain d'argent trop faible.

4° *L'épreuve est rouge après le fixage.* — Cela tient à ce que le virage a été insuffisant.

5° *L'épreuve est bleue après le fixage.* — Cela tient à ce que le virage a été trop prolongé.

6° *L'épreuve est jaune dans les blancs et semble passée.* — Ce défaut se rattache à une cause générale et accuse un vice dans l'ensemble des opérations. Le virage peut avoir été mauvais, l'hyposulfite peut avoir été trop vieux, etc.

7° *L'épreuve présente des taches marbrées blanches.*—Cela tient à ce que le séjour du papier dans le bain sensibilisateur a été trop court et à ce que l'absorption du nitrate d'argent a été insuffisante.

8° *L'épreuve présente des taches marbrées noires.*— Ces taches correspondent à de l'argent qui a été réduit par des impuretés mécaniques flottant à la surface du bain de nitrate d'argent.

9° *L'épreuve présente des taches noires visibles par transmission.* — Ce défaut tient aux impuretés mécaniques du papier. Il peut tenir aussi à l'imperfection du fixage.

10° *L'épreuve, examinée par transparence, laisse apercevoir un poivré général dans les blancs.*—Ce défaut tient à ce qu'il restait du chlorure d'argent que l'hyposulfite n'avait pas enlevé; en d'autres termes que le fixage a été incomplet.

Règles à suivre pour réaliser un fixage parfait.

1° Virer les épreuves dans un bain qui ne contienne pas d'hyposulfite de soude.

2° Les laver parfaitement au sortir des bains de virage à réaction acide, et même les passer dans un bain alcalin avant de les immerger dans le fixateur.

3° Ne jamais employer d'hyposulfite qui ait servi à fixer un grand nombre d'épreuves.

4° Ne jamais ajouter d'acide à l'hyposulfite.

5° Laisser l'épreuve fort peu de temps dans les deux premiers bains de lavage qui suivent le fixage.

6° Opérer un lavage parfait de l'épreuve pour enlever toute trace d'hyposulfite de soude de la texture du papier.

PROBLÈMES DE PHYSIQUE

Pour compléter le cours de *Manipulations de physique*, nous avons pensé devoir présenter à nos lecteurs un *Recueil de problèmes* dont l'utilité pratique nous a paru évidente.

Les notions que nous avons développées dans la première partie de cet ouvrage ont eu pour objet les opérations de la physique considérées en elles-mêmes, et elles nous ont appris par quels procédés il était permis d'obtenir des données expérimentales sûres et précises. Mais elles n'ont point mis en relief l'enchaînement algébrique à l'aide duquel ces données peuvent conduire au résultat final que la manipulation avait en vue.

C'est l'exposé de ce calcul, souvent embarrassant pour les élèves, que nous avons voulu présenter dans ce chapitre. Les problèmes que nous y avons réunis en assez grand nombre, et dont nous avons cherché à varier l'énoncé sous les formes les plus diverses, se rapportent presque tous à l'enseignement pratique contenu dans les manipulations qui précèdent. C'est donc un complément précieux de cet enseignement, et nous estimons qu'il sera d'un grand secours, tant pour en assurer le succès que pour en étendre les limites.

A l'exemple de ceux qui ont déjà présenté de semblables recueils, nous aurions pu donner la solution pure et simple des questions posées et laisser à l'élève lui-même le soin d'effectuer le calcul qui avait servi à l'obtenir. Mais c'eût été le priver d'un avantage que nous considérons comme très-grand, celui d'arriver au résultat par la voie la plus rapide et la plus sûre. Il est d'observation que ceux qui s'engagent pour la première fois dans les problèmes physico-mathématiques se livrent souvent à des discus-

sions insignifiantes et inutiles, faute d'apercevoir les points particuliers qui devraient seuls fixer leur attention.

En leur exposant la marche détaillée qui s'applique à chacun des problèmes contenus dans ce recueil, nous avons pensé qu'ils seraient initiés plus sûrement à la pratique de ces sortes de calculs, et qu'ainsi préparés ils seraient à même de résoudre toutes les questions du même genre qui peuvent être soumises à leur examen.

Les problèmes de physique ne diffèrent des problèmes ordinaires qu'en ce que l'inconnue que l'on cherche se trouve reliée aux autres quantités par une *loi physique*. L'application de cette loi est tantôt directe, tantôt indirecte ; et c'est dans ce dernier cas surtout, où l'équation n'est pas donnée d'avance, qu'il importe d'avoir une direction sûre et précise.

Le nombre de lois physiques auxquelles nous serons forcés d'avoir recours n'est pas très-considérable ; mais il est indispensable de les bien connaître, afin de pouvoir les appliquer sainement. Nous avons pensé qu'il y aurait intérêt à résumer ici les principales de ces lois, avec l'exposé des formules qui les représentent.

Chute des corps. — Lorsqu'un corps tombe en chute libre, l'espace qu'il parcourt croît proportionnellement au carré du temps. g étant la vitesse acquise au bout d'une seconde, l'espace e parcouru au bout du temps t a pour expression $e = \frac{g}{2} t^2$.

Oscillations du pendule. — Quand un pendule oscille, les oscillations qu'il acccomplit sont isochrones. l étant la longueur du pendule et g l'intensité de la pesanteur dans le lieu considéré, la durée t d'une oscillation est réglée par la formule $t = \pi \sqrt{\frac{l}{g}}$.

Loi des leviers. — **Balance à bras inégaux.** — Le poids réel x d'un corps qui pèse p dans un des basssins et p' dans l'autre est donné par la formule $x = \sqrt{pp'}$.

Densité ou poids spécifique. — La formule générale qui lie entre eux le poids P, le volume V et la densité D d'un corps est $P = VD$.

Vases communiquants. — Les hauteurs h, h' de deux colonnes liquides qui se font équilibre dans les deux branches d'un vase

communiquant sont en raison inverse de leurs densités respectives d, d' ; en sorte qu'on a comme expression de cette loi :

$$h : h' :: d' : d;$$

d'où

$$dh = d'h'.$$

Loi de Mariotte. — Les volumes d'une même masse de gaz sont en raison inverse des pressions qu'elle supporte. Soit une masse de gaz dont les volumes deviennent successivement V, V', V''... et les pressions correspondantes H, H', H''.... La formule qui représente la loi de Mariotte est $VH = V'H' = V''H''$....

Lorsqu'on mêle plusieurs gaz dont on connaît les tensions f, f', f''... et les volumes v, v', v'', on obtient un mélange dont la tension totale F, rapportée au volume total V, est représentée par

$$F = \frac{fv + f'v' + f''v''}{V}.$$

Perte de poids dans l'air. — Toute pesée faite dans l'air ne donne qu'un poids apparent. Un corps dont le poids réel est p et la densité d perd, par le seul fait de son immersion dans l'air, une quantité de son poids représentée par $\frac{p}{d}$ 0gr,001293, en supposant que l'air soit dans les conditions normales. La masse ordinairement en laiton qui lui fait équilibre et qui a P pour poids et D pour densité éprouve, par la même cause, une perte de poids représentée par $\frac{P}{D}$ 0gr,001293. La formule qui correspond à cet état d'équilibre peut donc s'inscrire $p - \frac{p}{d} 0,001293 = P - \frac{P}{D} 0,001293$, ou plus simplement $p\left(1 - \frac{0,001293}{d}\right) = P\left(1 - \frac{0,001293}{D}\right)$, d'où l'on tire :

$$p = P\,\frac{(D - 0,001293)\,d}{(d - 0,001293)\,D}.$$

Dilatation des solides. — 1° **Dilatation linéaire.** — Soit l le coefficient de dilatation linéaire d'un corps dont la longueur est L à zéro. Si la température s'élève à t, la longueur de ce corps deviendra $L + Llt$ ou $L(1 + lt) = L'$. Réciproquement, si ce corps possède à t une longueur L', la longueur L à zéro deviendra $L = \frac{L'}{1 + lt}$.

2° **Dilatation cubique.** — Soit k le coefficient de dilatation

cubique d'un corps dont le volume est V à zéro. Si la température s'élève à t, le volume deviendra $V + Vkt$ ou $V(1 + kt) = V'$. Réciproquement, si ce corps possède à t un volume V', le volume à zéro deviendra $V = \frac{V'}{1 + kt}$.

Conversion des degrés thermométriques. — 1° Chaque degré de l'échelle de Réaumur correspond à $\frac{5}{4}$ de degré de l'échelle centigrade. Par conséquent, lorsqu'on veut convertir un nombre n' de degrés Réaumur en un nombre correspondant n de degrés centigrades, il suffit de poser $n = n' \frac{5}{4}$.

2° Chaque degré de l'échelle de Fahrenheit équivaut à $\frac{5}{9}$ de degré de l'échelle centigrade; mais le point zéro de ce dernier thermomètre correspond au point 32 degrés du thermomètre de Fahrenheit. Par conséquent, lorsqu'on veut convertir n'' de degrés Fareinheit en un nombre correspondant n de degrés centigrades, il suffit de poser $n = (n'' - 32) \times \frac{5}{9}$.

Hauteur barométrique. — L'observation donnant la hauteur H' à la température t, la hauteur H correspondant à la température zéro est donnée par la formule $H = H'\frac{1 + lt}{1 + kt}$, l représentant le coefficient de la dilatation linéaire de la règle graduée et k exprimant le coefficient de dilatation absolue du mercure.

Dilatation des gaz. — Soit a le coefficient de dilatation d'un gaz dont le volume est V' à t, le volume V à zéro devient $V = \frac{V'}{1 + at}$.

Densité des gaz. — Supposons un ballon de verre contenant comparativement : 1° un poids $P - p$ d'air sec à la pression $H - e$ et à la température zéro; 2° un poids $P' - p'$ du gaz à expérimenter à la pression $H' - e'$ et à la température zéro, la densité δ de ce gaz sera donnée par la formule $\delta = \frac{(P' - p')(H - e)}{(P - p).(H' - e')}$.

Poids de l'air humide. — Le poids d'un volume V d'air humide à la température t, à la pression H et à l'état hygrométrique E. se compose nécessairement du poids de l'air sec et du poids de la vapeur qu'il renferme. Or, si F représente la tension maxima

de la vapeur d'eau à t, on a pour expression de ces deux quantités :

$$\text{Poids de l'air sec... } V\ 1,293 \times \frac{H - FE}{760\ (1 + at)};$$

$$\text{Poids de la vapeur. } V\ 1,293 \times \frac{FE}{760\ (1 + at)} \times \frac{5}{8}.$$

La somme de ces deux quantités P est :

$$P = V\ 1,293 \times \frac{H - \frac{3}{8}\ FE}{760(1 + at)}.$$

Si l'air est saturé d'humidité, son poids P′ est :

$$P' = V\ 1,293 \times \frac{H - \frac{3}{8} F}{760\ (1 + at)}.$$

Chaleur spécifique.— 1° **Méthode des mélanges.** — On suppose que la chaleur gagnée par le corps froid est égale à la chaleur perdue par le corps chaud, et l'on pose :

$$\underbrace{m'c'\,(t' - \theta)}_{\text{Corps chaud.}} = \underbrace{(M + mc)\,(\theta - t.)}_{\text{Corps froid.}}$$

2° **Méthode du puits de glace.** — Chaque kilogramme de glace fondue équivaut à un nombre de calories exprimé par 79,25. En plongeant dans le puits de glace un corps dont le poids est m, la température t et la chaleur spécifique c, et notant le poids M de glace que ce corps a fondu en revenant à zéro, on a l'équation suivante : $mct = M\ 79,25$, dans laquelle tout est connu à l'exception de c.

Chaleur latente de fusion de la glace. — Soit un morceau de glace dont le poids est m et que l'on plonge dans une masse M d'eau liquide à t. Lorsque la glace est complétement fondue et que le mélange a pris la température θ, on peut poser, en appelant x la chaleur latente de fusion, $mx + m\theta = M\ (t - \theta)$.

Photométrie. — Quand deux lumières produisent le même degré d'éclairement sur un écran, leurs intensités sont entre elles comme les carrés de leurs distances à l'écran. C'est ce que l'on exprime en posant $\frac{i}{i'} = \frac{d^2}{d'^2}$.

Formules de géométrie. — A côté des formules qui précèdent et qui sont purement du domaine de la physique, il en est d'autres qui sont fournies par la géométrie et qui ont aussi leur utilité lorsqu'il s'agit de connaître le volume ou la surface des corps dont la figure est régulière, comme par exemple les prismes, les cylindres, les sphères. Nous rappelons ici ces formules en désignant par V les volumes, par B les bases, par H les hauteurs et par R les rayons des cercles ou des sphères.

Volume du prisme............	$B \times H$.
Circonférence d'un cercle...	$2\pi R$.
Surface du cercle.............	πR^2.
Volume du cylindre..........	$\pi R^2 \times H$.
Surface latérale du cylindre.	$2\pi R \times H$.
Volume de la sphère.........	$\frac{4}{3}\pi R^3$.
Surface de la sphère.........	$4\pi R^2$.

Toutes les lois physiques dont nous avons donné plus haut l'énoncé et l'expression comprennent, en réalité, autant de problèmes qu'elles renferment de quantités variables. Mais quand les deux membres d'une équation sont bien posés, il est toujours facile d'en déduire l'inconnue que l'on cherche, quelle que soit, d'ailleurs, la position qu'elle occupe, pourvu qu'elle soit la seule quantité dont on ignore le valeur. La formule $P = VD$ qui donne le moyen de connaître le poids d'un corps quand on connaît son volume et sa densité, permet également de connaître soit le volume, soit la densité de ce même corps quand on connaît les deux autres éléments de l'équation. On a, en effet, comme conséquence de la formule fondamentale, les deux équations :

$$V = \frac{P}{D} \text{ et } D = \frac{P}{V}.$$

Lorsque le problème proposé s'appuie directement sur une loi physique, sa solution devient très-facile, car elle se réduit à un simple calcul consistant à résoudre une équation du premier ou du second degré. Mais la question n'est pas toujours aussi simple. Il arrive souvent que l'opérateur soit obligé de chercher lui-même la mise en équation des données du problème ; et comme ici la marche à suivre varie avec chaque énoncé, il n'est plus possible de

donner une règle qui s'applique invariablement à tous les cas. Voici cependant celle que l'on a coutume de suivre et qui présente en effet de grands avantages :

Supposant connue la quantité que l'on cherche, on la représente par x, et l'on pratique sur elle toute la série d'opérations qu'on aurait à effectuer s'il s'agissait d'en vérifier la valeur. On arrive ainsi à établir une équation dans laquelle un des nombres est exclusivement constitué par l'inconnue x, tandis que l'autre comprend toutes les quantités connues fournies par l'énoncé du problème. Nous aurons souvent à faire l'application de cette règle.

1° Chute des corps.

Temps que met un corps à tomber d'une hauteur déterminée. Vitesse acquise au bout de ce temps. — Un corps tombe d'une hauteur de 240^m,3156. On demande : 1° le temps qu'il met à tomber; 2° quelle est la vitesse au bout de ce temps?

La pesanteur étant la force qui détermine la chute du corps, le mouvement est uniformément accéléré, et l'espace E, parcouru au bout du temps t, est réglé par la formule ordinaire $E = \frac{g}{2} \times t^2$. On peut donc poser :

$$240^m,3156 = \frac{9,8088}{2} \times t^2.$$

On en déduit successivement :

$$t^2 = \frac{480,6312}{9,8088} \ldots\ \text{et}\ t = \sqrt{49}.$$

On trouve ainsi

$$t = 7''.$$

Quant à la vitesse acquise au bout des 7 secondes de chute, puisque cette vitesse est rigoureusement proportionnelle au temps, elle doit être nécessairement 9,8088 × 7 = 68^m,6616.

Ainsi le corps mettra 7 secondes à tomber jusqu'à terre, et à ce moment la vitesse qu'il aura acquise sera 68^m,66.

Temps au bout duquel un projectile atteint une vitesse déterminée. Espace parcouru. — Un aéronaute, placé dans la nacelle d'un ballon, lance vers la terre un projectile auquel il imprime une vitesse initiale de 50 mètres par se-

conde. Au bout de combien de temps la vitesse de ce projectile aura-t-elle atteint 99 mètres, et quel sera au bout de ce temps l'espace qu'il aura parcouru? On négligera la résistance de l'air.

D'après cet énoncé, le projectile, en se dirigeant vers la terre, est animé de deux mouvements : le mouvement uniforme communiqué par l'aéronaute, dans lequel la vitesse demeure invariable et égale à 50 mètres par seconde; et le mouvement accéléré, communiqué par la pesanteur, dans lequel la vitesse est régulièrement croissante et proportionnelle au temps.

Il en résulte que si l'on représente par $g = 9^{m},8$ la vitesse communiquée par la pesanteur seule au bout d'une seconde, on aura pour expression de la vitesse totale, acquise au bout du temps t, la valeur $V = 50 + 9,8 \times t$. Et pour que cette vitesse soit égale à 99 mètres, il faudra que l'on ait :

$$50^{m} + 9^{m},8 \times t = 99^{m},$$

d'où

$$t = \frac{99^{m} - 50^{m}}{9^{m},8} = 5''.$$

Pour connaître l'espace parcouru E au bout de ce temps t, il faudra poser $E = vt + \frac{g}{2}t^2$, ou, en remplaçant les lettres par leurs valeurs,

$$E = 50 \times 5 + \frac{9,8}{2} \times 25 = 372^{m},5.$$

Ainsi, dans les conditions de l'énoncé, il faudra 5 secondes pour que le projectile ait acquis une vitesse de 99 mètres et l'espace qu'il aura parcouru au bout de ce temps sera de $372^{m},5$.

Profondeur d'un puits d'après le temps que met une pierre à atteindre la surface de l'eau. — Pour mesurer la profondeur d'un puits, on y fait tomber une pierre. Cette pierre met $8'',5$ pour tomber au fond. Quelle est la profondeur du puits?

La pesanteur étant la force qui détermine la chute du corps, le mouvement est uniformément accéléré, et la formule $E = \frac{g}{2} \times t^2$ est parfaitement applicable.

On peut donc écrire :

$$E = \frac{9,8088}{2} \times (8,5)^2.$$

On trouve ainsi $E = 354^{m},34.$

Il est évident qu'ici l'espace parcouru mesure exactement la profondeur du puits. Cette profondeur est donc de $354^{m},34$.

Mouvement uniformément accéléré. Accroissement de vitesse au bout d'un temps déterminé. — Un mobile est soumis à l'action d'une force accélératrice

dont l'intensité est 9^m,8088. On demande quel est, au bout de vingt minutes, l'accroissement de vitesse acquis par le corps?

Puisqu'il s'agit d'une force accélératrice constante, le mouvement doit être uniformément varié, c'est-à-dire que la vitesse doit être proportionnelle au temps.

Si cette vitesse est $g = 9,8088$ après la première seconde, après vingt minutes, qui représente $60 \times 20 = 1200$ secondes, elle doit être $9,8088 \times 1200 = 11770^m,56$, c'est-à-dire que si, au bout de vingt minutes, la force accélératrice cessait subitement d'agir, le mobile continuerait à se mouvoir, en vertu de son inertie, avec une vitesse régulière et constante de 11770^m,56 par seconde.

Mouvement uniformément accéléré. Temps au bout duquel le mobile, animé d'une force accélératrice dont l'intensité est connue, aura parcouru un espace connu. — Un mobile à l'état de repos est soumis à l'action d'une force accélératrice constante dont l'intensité g est égale à 5^m,75. On demande le temps qu'aura duré le mouvement quand l'espace parcouru sera de 1996^m,675.

Puisque la force qui a mis le mobile en mouvement a une intensité égale à 5^m,75, le même chiffre 5,75 représentera la vitesse acquise par le mobile après une seconde de mouvement accéléré, et $\frac{5,75}{2}$ représentera l'espace qu'il aura parcouru pendant la première seconde.

D'après la formule ordinaire du mouvement uniformément varié $E, = \frac{g}{2} \times t^2$, on pourra poser :

$$1996^m,675 = \frac{5,75}{2} \times t^2.$$

On en déduira successivement :

$$1996,675 \times 2 = 5,75 \times t^2,$$

$$t^2 = \frac{1996,675 \times 2}{5,75} = \frac{3993,35}{5,75} = 694^m,49,$$

$$t = \sqrt{694,49} = 26'' 35.$$

Ainsi, quand le mobile aura parcouru 1996^m,675, le temps écoulé sera 26'',35.

Cessation de la force accélératrice au bout d'un temps limité. Déduire de la valeur du mouvement uniforme l'intensité de la force accélératrice et l'espace parcouru sous son influence. — Un corps a été soumis, pendant cinq secondes, à l'action d'une force accélératrice constante. Au bout de la cinquième seconde, on fait cesser la force accélératrice. Le mobile parcourt alors, d'un mouvement uniforme, 450 mètres en dix-huit secondes. Quelle est l'in-

tensité de la force accélératrice et quel est l'espace parcouru pendant les cinq premières secondes?

La vitesse régulière et constante que prend le mobile après cinq secondes d'un mouvement accéléré est donnée par la formule $\frac{450}{18} = 25$ mètres.

Et puisque la vitesse acquise après cinq secondes d'un mouvement accéléré est 25 mètres, la vitesse acquise après la première seconde (ce qui représente l'intensité de la force accélératrice) est $\frac{25}{5} = 5$ mètres.

Quant à l'espace parcouru pendant les cinq premières secondes, il est donné par la formule ordinaire :

$$E = \frac{g}{2} \times t^2;$$

on a ainsi :

$$E = \frac{5}{2} \times 25 = 62^{m},5.$$

Ainsi l'intensité de la force accélératrice est représentée par 5 mètres; l'espace parcouru pendant les cinq premières secondes est $62^{m},5$.

2° Loi des leviers.

Balance à bras inégaux. Poids réel d'un corps solide. — Un corps étant placé successivement dans les deux plateaux d'une balance, il faut, pour lui faire équilibre, dans le premier plateau 180 grammes, et dans le second 181. On demande le poids du corps à 1 milligramme près?

Soit x le poids du corps, on a, d'après les considérations présentées dans la formule qui précède :

$$x = \sqrt{180 \times 181} = 180^{gr},499.$$

En représentant par l et l' les longueurs inégales des bras du fléau, on aura :

$$\frac{l}{l'} = \frac{180}{180,499} = 0,997.$$

Remarque. — La solution de ce problème, de même que celle du problème qui suit, montre que, dans le cas d'une inégalité de longueur dans les bras du fléau, le poids x est représenté par la moyenne *géométrique*, et non par la moyenne *arithmétique* entre les deux poids p et p' nécessaires pour l'équilibrer. Ici la moyenne arithmétique serait $\frac{180 + 181}{2} = 180^{gr},5$ alors que le poids exact est $180^{gr},499$.

Ainsi, du moment que l est différent de l', la somme $p + p'$ est toujours plus grande que $2x$; et il en résulte que si ce mode de pesée était appliqué à des marchandises il serait avantageux à l'acheteur.

Longueur relative des deux bras d'un fléau. Poids réel d'un corps solide. — Un corps étant placé dans l'un des plateaux d'une balance, on constate qu'il faut, pour lui faire équilibre, placer dans l'autre plateau un poids de 3000 grammes. Le même corps étant placé dans l'autre plateau, on trouve qu'il faut, pour lui faire équilibre, placer dans le premier plateau, un poids de 3600 grammes. Quel est le poids du corps, et quel est le rapport qui existe entre les longueurs des deux bras de la balance ?

Soit x le poids du corps ; soient également l et l' les longueurs inégales des deux bras du fléau.

Le premier équilibre donne $xl = 3000\ l'$;

Le second équilibre donne $xl' = 3600\ l$.

En multipliant ces deux équations membre à membre et faisant disparaître l et l', on a :

$$x^2 = 3000 \times 3600;$$

d'où

$$x = \sqrt{10800000} = 3286.$$

Le poids du corps est donc $3^{kil},286$.

Quant au rapport entre l et l', on peut le déduire de la première équation, en remplaçant x par sa valeur, qui est maintenant connue. On a alors :

$$3286 \times l = 3000 \times l';$$

d'où

$$\frac{l}{l'} = \frac{3000}{3286} = 0{,}913.$$

Ainsi, en représentant par 1 la longueur l', la longueur l doit l'être par 0,913.

3° Densités.

Densité des corps solides qui supportent l'immersion. — Une sphère de platine pèse dans l'air 84 grammes. Dans le mercure, elle ne pèse que $22^{gr},6$. Quelle est la densité du platine ?

Représentons cette densité par D.

Soit p le poids que présente le platine quand il plonge dans l'air, et p' celui qu'il présente quand il plonge dans le mercure. Soit δ la densité du mercure par rapport à l'eau.

On a, d'après le principe d'Archimède appliqué au cas d'un liquide intermédiaire,

$$D = \frac{p}{p - p'}\,\delta = \frac{84}{84 - 22{,}6} \times 13{,}596 = 18{,}60.$$

Densité des corps solides plus légers que l'eau. Poids nécessaires pour faire équilibre à la poussée qu'ils éprouvent. — Un morceau de liége est recouvert d'une couche très-mince de vernis destiné à le rendre imperméable à l'eau. Après avoir pris son poids $p = 30$ grammes dans l'air, on l'attache

à l'extrémité d'un fil délié qui passe autour d'une poulie verticale fixée au fond d'un vase rempli d'eau. L'autre extrémité du fil étant attachée à l'un des plateaux d'une balance, on met dans le second plateau les poids nécessaires pour que le morceau de liége soit en équilibre dans l'eau, et que le fléau se tienne horizontal. La somme de ces poids est de 95 grammes. Quelle est la densité D du liége rapportée à celle de l'eau ?

Représentons par P le poids d'un volume d'eau égal à celui du liége. La force avec laquelle le morceau de liége tend à monter à la surface de l'eau, ou, en d'autres termes, la poussée verticale du liége est égale à P — 30 gr. Et puisqu'on fait équilibre à cette poussée avec un poids de 95 grammes, on peut écrire l'égalité : P — 30 = 95 grammes, ou P = 95 + 30 = 125 gr.

Ayant ainsi le poids d'un volume d'eau égal au volume du liége, on en déduit très-facilement la densité D de cette substance; car on a :

$$D = \frac{p}{P} = \frac{30}{125} = 0,24.$$

La densité du liége est donc 0,24.

Densité des corps solides plus légers que l'eau. — Au-dessous d'un des bassins de la balance hydrostatique on suspend une balle de plomb que l'on fait plonger dans l'eau, et qui exige, pour s'y maintenir en équilibre, un poids de 110 grammes placé dans l'autre bassin. Cela étant, on prend une balle de liége dont le poids dans l'air est de 30 grammes, et on la relie avec la balle de plomb au moyen d'un fil très-fin. Le système des deux balles étant complétement plongé dans l'eau, on trouve qu'un poids de 15 grammes suffit pour l'y maintenir en équilibre. Quelle est la densité du liége ?

La balle de liége a été rendue imperméable par une couche mince de vernis dont le poids est négligeable.

Représentons par x la densité cherchée. Soient p le poids du liége dans l'air, p' le poids du plomb dans l'eau, et p'' le poids du système des deux corps lorsqu'il est plongé dans l'eau. La densité du liége est évidemment le rapport qui existe entre le poids de ce corps dans l'air et la perte de poids qu'il éprouve dans l'eau. Supposons pour un moment que cette perte soit nulle, le poids du système immergé devra être $p + p'$; mais l'expérience fournit p'' beaucoup plus petit que la somme $p + p'$. La perte de poids est donc $p + p' - p''$. Alors la densité du liége est fournie par la formule :

$$x = \frac{p}{p + p' - p''} = \frac{30}{30 + 110 - 15} = 0,24.$$

Volume et densité d'un corps poreux. — Un morceau de buis, pesant 57 grammes, flotte à la surface d'une masse d'eau distillée à + 4°. Peu à peu l'eau pénètre dans les pores du buis qui s'enfonce de plus en plus, et il arrive un moment où cette matière, ayant acquis la même densité que l'eau, se trouve complétement submergée. Sans attendre qu'elle ait gagné le fond du

vase, on la retire du liquide, on l'essuie et on la pèse rapidement. On trouve alors que son poids est devenu égal à 62gr,5. Quel est, d'après ces données, le volume du morceau de buis et quelle est sa densité?

A mesure que l'eau pénètre dans les pores de la substance solide, elle en augmente le poids, mais elle n'en modifie pas le volume. L'expérience montre que c'est au moment où le poids du morceau de buis est devenu égal à 62gr,5 que les deux corps ont la même densité. Le volume de l'eau déplacée étant alors de 62cc,5, on peut en conclure que le volume initial du morceau de buis était lui-même égal à 62cc,5.

Quant à la densité du buis, elle est donnée par la formule générale :

$$D=\frac{P}{V}=\frac{57,0}{62,5}=0,912.$$

Poids, volume et densité d'un corps. — Un corps pèse 265 grammes lorsqu'il est plongé dans l'eau, et 105 grammes lorsqu'il est plongé dans le mercure. Quel est son poids dans l'air; quel est son volume; quelle est sa densité?

Représentons son poids par p, son volume par v, sa densité par d, et déterminons d'abord la valeur de v.

Le poids de l'eau déplacée est v, et le poids du corps dans l'eau est $p - v = 265$. — De même le poids du mercure déplacé est $v\ 13,596$, et le poids du corps plongé dans le mercure est $p - v\ 13,596 = 105$.

De ces deux équations on peut tirer la valeur de v; car on a, en retranchant la seconde de la première,

$$p - v - p + v\,13,596 = 265 - 105 = 160.$$

Cette formule simplifiée devient :

$$v\,13,596 - v = 160 \text{ ou } v\,(13,596 - 1) = 160\,;$$

on en déduit :

$$v=\frac{160,000}{12,596}=12^{cc},702.$$

Le volume du corps étant ainsi déterminé, rien n'est plus simple que d'avoir le poids p. Ce poids se compose en effet de deux quantités qui sont maintenant connues, savoir : le poids dans l'eau, qui, d'après l'énoncé du problème, est égal à 265 grammes, et la perte de poids résultant de l'immersion dans ce liquide, laquelle est, d'après le volume connu du corps, 12gr,702. On peut donc poser :

$$p = 265^{gr} + 12^{gr},702 = 277^{gr},702.$$

Quant à la densité d, elle équivaut comme toujours au poids divisé par le volume, en sorte que l'on a :

$$d=\frac{p}{v}=\frac{277,702}{12,702}=21.86.$$

Proportions relatives de deux corps formant un système en équilibre dans l'eau. — Quel est le rapport des poids x et y de plomb et de liége qu'il faudrait attacher ensemble pour que ce système pût se maintenir en équilibre au milieu d'une masse d'eau? La densité de l'eau étant 1, celle du plomb est 11,35, et celle du liége 0,24.

Pour que le système se maintienne en équilibre dans l'eau, il faut qu'il ait la même densité qu'elle, c'est-à-dire qu'il occupe le même volume sous le même poids. Il faut donc que l'on ait :

$$\frac{x}{11,35}+\frac{y}{0,24}=\frac{x+y}{1}.$$

En réduisant au même dénominateur les trois termes de cette équation, réduisant et simplifiant, on a :

$$x(2,724-0,240)=y(11,350-2,724);$$

on en déduit :

$$\frac{x}{y}=\frac{8,626}{2,484}=3,4726.$$

Ainsi le poids de liége étant 1, celui du plomb devra être 3,4726.

Constatation d'une cavité dans une masse de cuivre. Mesure du volume de cette cavité. — On soupçonne quelque cavité dans une masse de cuivre, et comme on est certain qu'elle ne renferme aucun métal étranger, on décide de lever les doutes par l'observation de la densité. La masse de cuivre pèse 523 grammes dans l'air et $447^{gr},5$ dans l'eau. Quelle est sa densité comparée à celle du cuivre normal qui est 8,8, et, s'il y a une cavité, quel est le volume de cette cavité?

Soit p le poids de la masse de cuivre dans l'air, et p' le poids de la même masse de cuivre dans l'eau. La densité D est évidemment donnée par la formule :

$$D=\frac{p}{p-p'}=\frac{523}{523-447,5}=6,927.$$

Ainsi le cuivre qui aurait dû avoir pour densité 8,8 n'a en réalité que 6,927.

D'un autre côté, si la densité de la masse de cuivre eût été normale, elle aurait déplacé un volume d'eau représenté par $\frac{523}{8,8}=59^{cc},43$. Au lieu de cela elle a déplacé un volume d'eau représenté par $\frac{523}{6,927}=75^{cc},50$. Son volume est donc trop grand de $75^{cc},50-59^{cc},43=16^{cc},07$.

Ainsi il y a une cavité, et cette cavité a un volume de $16^{cc},07$.

Densité d'un liquide dans lequel plongent deux corps solides de densité connue. — Deux fragments, l'un de marbre, l'autre de fer, étant suspendus

aux plateaux d'une balance hydrostatique, se font mutuellement équilibre quand ils sont plongés tous les deux dans l'huile. On donne le rapport de leurs poids réels = 1,31. Le poids spécifique du marbre est 2,8, celui du fer est 7,7. On demande de déduire de ces résultats le poids spécifique de l'huile?

Il est évident que la solution de ce problème est indépendante de la valeur absolue des poids respectifs du fer et du marbre.

Soit 1 le poids réel du fer; celui du marbre, d'après l'énoncé, est 1,31. Les deux corps étant plongés dans l'huile, et la densité de l'huile étant représentée par x, on a pour le poids du fer plongé $1 - \frac{1}{7,7}x$, et pour le poids du marbre plongé $1,31 - \frac{1,31}{2,8}x$.

Puisque les deux poids se font équilibre, on peut poser :

$$1 - \frac{1}{7,7}x = 1,31 - \frac{1,31}{2,8}x.$$

En réduisant tous les termes au même dénominateur, résolvant et simplifiant, on a successivement :

$$21,56 - 2,8\,x = 28,24 - 10,08\,x;$$
$$7,28\,x = 6,68;$$
$$x = \frac{6,68}{7,28} = 0,917.$$

Ainsi la densité de l'huile, calculée d'après les données du problème, serait 0,917.

Densité d'un corps soluble dans l'eau et poreux. — Un corps soluble dans l'eau et perméable aux liquides pèse 10 grammes dans l'air. Plongé dans l'essence de térébenthine qui le pénètre, mais qui ne le dissout pas, il ne pèse plus que 8 grammes. Pesé de nouveau dans l'air, après qu'il a été retiré de l'essence, on trouve qu'il a augmenté de poids et qu'il pèse 12 grammes. On sait d'ailleurs que la densité de l'essence est 0,86. Quelle est la densité de ce corps rapportée à l'eau ?

Représentons par x la densité cherchée. Soient p le poids du corps dans l'air, p' le poids de ce même corps pénétré d'essence et plongé dans l'essence, p'' le poids qu'il présente lorsqu'il est pesé dans l'air après l'immersion; soit enfin d la densité de l'essence de térébenthine.

Le volume que le corps occupe est exactement le même, qu'il soit ou non pénétré d'essence. Or l'expérience nous apprend que quand il est pénétré d'essence et plongé dans l'essence, il déplace un volume de ce liquide représenté par $\frac{p''-p'}{d}$. Ce volume d'essence déplacée étant précisément égal

au volume extérieur du corps, on peut poser, d'après la formule générale, $D = \frac{P}{V}$,

$$x = \frac{p}{\frac{p'' - p'}{d}} = \frac{p}{p'' - p'} d = \frac{10}{12 - 8} 0,86 = 2,15.$$

Application du principe des pressions hydrostatiques. — Dans un tube en U ayant partout la même section on introduit du mercure qui prend son niveau dans les deux branches. On verse alors dans l'une d'elles une colonne d'eau de $0^m,100$ de hauteur, et l'on demande de combien la surface du mercure se trouve abaissée au-dessous de son niveau primitif ?

Représentons par h le niveau primitif du mercure. Soit h' le niveau qu'il présente dans la branche où l'eau a été introduite, et h'' celui qu'il présente dans l'autre branche. Si $h - h'$ exprime l'abaissement du niveau dans la première branche, $h'' - h$ exprime l'élévation dans la seconde, et, à cause de la section constante, on a

$$h - h' = h'' - h, \text{ et par suite } h'' - h' = 2\,(h - h').$$

D'un autre côté, si l'on considère un plan horizontal passant par le niveau h', comme toutes les molécules mercurielles situées dans ce plan sont en équilibre, il faut admettre qu'elles supportent la même pression dans l'une et l'autre branche. Or, dans l'une, la pression est celle d'une colonne d'eau ayant $0^m,100$ pour hauteur et 1 pour densité ; dans l'autre, la pression est celle d'une colonne de mercure ayant $h'' - h'$ pour hauteur et 13,59 pour densité. On peut donc poser :

$$0^m,100 \times 1 = (h'' - h') \times 13,59.$$

En remplaçant $h'' - h'$ par son égal $2\,(h - h')$, on arrive à l'équation finale :

$$h - h' = \frac{0,100}{13,59 \times 2} = 3^{mm},68.$$

Ainsi l'abaissement qu'éprouve le niveau du mercure dans la branche où l'eau a été introduite est de $3^{mm},68$.

Densité comparée de deux liquides d'après les hauteurs verticales que leurs colonnes doivent avoir pour se faire équilibre sur une même tranche de mercure. — Une colonne d'eau de $1^m,55$ de hauteur et une colonne d'un autre liquide de $3^m,17$ de hauteur se font équilibre dans les branches d'un siphon. La température des deux liquides est $+ 4°$. On demande : 1° quelle est la densité du second liquide par rapport à l'eau ; 2° quelle serait la hauteur à laquelle il s'élèverait si la température était portée à $+ 25°$, celle de l'eau restant à $+ 4°$? Le coefficient de dilatation du liquide est 0,000166.

Les densités des liquides étant toujours rapportées à celle de l'eau prise à

son maximum de densité, c'est-à-dire à $+4°$, la densité du liquide qui fait équilibre à l'eau dans le cas actuel est donnée par la formule simple :

$$\delta = \frac{1,55}{3,17} = 0,48896.$$

Cette densité est celle que possède le liquide à $+4°$ et, d'après le coefficient de dilatation que donne l'énoncé, la densité δ', calculée pour la température de $+25°$, serait :

$$\delta' = \frac{0,48896}{1+0,000166 \times 25} = 0,487.$$

Si donc la colonne d'eau restant à $+4°$, celle du liquide qui lui fait équilibre était portée à $+25°$, il faudrait, d'après la loi des pressions hydrosta tiques, que la hauteur h' de ce liquide fût à celle de l'eau comme 1 est à 0,48726. Il faudrait, en d'autres termes, que l'on eût :

$$h' = \frac{1^{m},55}{0,487} = 3^{m},18.$$

Densité des corps solides et des liquides dans une même expérience. — Un fragment de métal pesant $5^{gr},219$ dans l'air est plongé successivement dans l'eau et dans un autre liquide. Le poids qu'il perd par suite de cette immersion est $1^{gr},087$ dans le premier cas, et $1^{gr},214$ dans le second. Quelles sont, en négligeant l'influence de la température, la densité du métal et celle du second liquide dans lequel il est plongé ?

Représentons par P le poids du métal dans l'air, par p la perte de poids qu'il éprouve dans l'eau, et par p' celle qu'il éprouve dans le second liquide.

La densité D du métal est donnée par la formule :

$$D = \frac{P}{p} = \frac{5^{gr},219}{1,087} = 4,801.$$

Quant à la seconde détermination, il suffit de remarquer que les poids p et p' se rapportent à des volumes égaux des deux liquides, puisque chacun de ces volumes est séparément égal au volume extérieur du métal plongé.

Dès lors la densité D' du second liquide se déduit de l'équation :

$$D' = \frac{p'}{p} = \frac{1^{gr},214}{1,087} = 1,117.$$

Densité des corps solides qui supportent l'immersion avec correction de température.— Un morceau de cuivre pesant 426 grammes et ayant à zéro une densité de 8,878 est plongé dans une masse d'eau dont la température est $+15°$ et la densité 0,9991. On demande quelle est la perte de poids

qu'il éprouve par le fait de cette immersion, sachant que son coefficient de dilatation cubique est 0,0000513?

Représentons cette perte de poids par x. Soient P le poids du cuivre, D sa densité et k son coefficient de dilatation. Soit δ la densité de l'eau à $t = +15°$.

D'après la formule générale des densités, $\frac{P}{D}$ représente le volume du cuivre à zéro, et $\frac{P}{D}(1 + kt)$ représente celui qu'il occupe à $t°$, et par conséquent le volume de l'eau qu'il déplace. Cette eau ayant à $t°$ la densité δ, son poids, d'après la formule des densités, doit être $\frac{P}{D}(1 + kt) \times \delta$.

On a donc en passant aux nombres :

$$x = \frac{P}{D}(1 + kt) \times \delta = \frac{426,000}{8,878} \times 1,0007695 \times 0,9991,$$

$$x = \frac{426,000}{8,878} \times 1,0007695 \times 0,9991 = 47^{gr},9767.$$

Densité des solides et des liquides. Modification qu'elle éprouve sous l'influence de la température. — Le rapport entre la densité du cuivre à zéro et celle de l'eau à $+4°$ est 8,88. On demande comment ce rapport se trouvera modifié si on compare la densité des deux corps à $+15°$? Le coefficient de dilatation cubique du cuivre est 0,0000515; celui de l'eau entre les limites de $+4°$ et de $+15°$ est 0,0000663.

Pour un même corps solide ou liquide dont le poids ne change pas, la densité varie en raison inverse du volume.

Si donc on représente par 1 la densité de l'eau à $+4°$, et par δ la densité de l'eau à $+15°$, on aura :

$$\delta = \frac{1}{1 + 0,0000663 \times 11} = 0,99927.$$

De même, si l'on représente par 8,88 la densité du cuivre à zéro, et par δ' la densité qu'il possède à $+15°$, on aura

$$\delta' = \frac{8,88}{1 + 0,0000515 \times 15} = 8,87314.$$

Pour avoir le rapport demandé, il suffit de poser :

$$\frac{\delta'}{\delta} = \frac{8,87314}{0,99927} = 8,879.$$

Ainsi, en pesant les deux corps sous le même volume à la température de $+15°$, leurs densités relatives, au lieu d'être dans le rapport de 8,88 à 1, seraient dans le rapport de 8,879 à 1.

Hauteur d'une masse cylindrique de mercure dont on connaît le poids. — Dans un vase cylindrique à fond plat ayant $0^m,1$ de diamètre intérieur, on verse 12 kilogrammes de mercure. Quelle sera la hauteur de la colonne liquide?

Le volume d'un cylindre étant égal à $\pi r^2 h$, et le poids de ce cylindre n'étant autre chose que le produit de son volume par sa densité, on a :

$$P = \pi r^2 h \times d,$$

et par suite

$$h = \frac{P}{\pi r^2 d}.$$

Le second nombre de l'équation ne renfermant que des quantités connues, la valeur de h se déduit de la formule :

$$h = \frac{12000}{3,1416 \times 25 \times 13,59} = 11^c,241.$$

Poids d'un cylindre de mercure, diamètre de ce cylindre. — Un tube de verre cylindrique ayant $0^m,60$ de longueur est conplétement rempli de mercure, et on trouve que le poids de ce métal est de 275 grammes. Quel est le diamètre du tube?

Le volume du cylindre de mercure étant $\pi r^2 h$, son poids est $\pi r^2 h \times d$. On en déduit :

$$r^2 = \frac{p}{\pi h d}$$

et par suie

$$r = \sqrt{\frac{p}{\pi h d}}$$

Remplaçant les lettres du second membre par les chiffres qui leur correspondent, on a :

$$r = \sqrt{\frac{275^{gr}}{3,1416 \times 60^c \times 13,59}} = 0^c,328.$$

Ainsi le rayon du tube est de $0^c,328$; par conséquent le diamètre de ce tube est $0^c,328 \times 2 = 0^c,656$.

Poids d'une sphère dont le rayon et la densité sont connus. — Quel est le poids d'une sphère de plomb dont le rayon est 1 décimètre?

On prendra pour densité du plomb le chiffre 11,35.

Le volume d'une sphère étant égal à $\frac{4}{3}\pi r^3$, et le poids d'un corps n'étant autre chose que le produit de son volume par sa densité, on a, pour le poids p de la sphère,

$$p = \frac{4}{3}\pi r^3 \times d.$$

En passant aux nombres, et en ayant soin d'exprimer le rayon de la sphère en centimètres, on arrive à l'équation :

$$p = \frac{4}{3} \times 3{,}1416 \times 10^3 \times 11{,}35 = 47{,}542^{gr}\,88.$$

La sphère dont il s'agit pèse donc un peu plus de $47^{kil}\frac{1}{2}$

Application de la formule générale des densités et de la formule géométrique du volume des cylindres. — Quel est le poids d'un cylindre de fonte dont le diamètre est $0^m{,}568$ et la hauteur $2^m{,}739$? La densité de la fonte est 7,207.

Représentons le poids cherché par P.

La formule générale qui donne le volume d'un cylindre est $V = \pi r^2 \times h$. Si donc on exprime le rayon r et la hauteur h en décimètres afin d'avoir le poids P en kilogrammes, on devra écrire :

$$V = 3{,}1416 \times (2{,}84)^2 \times 27{,}39 = 694^{dc}{,}032.$$

Le volume V du cylindre étant une fois connu, et la densité D de la fonte étant donnée par l'énoncé du problème, on en déduit très-facilement le poids cherché P d'après la formule générale. On a ainsi :

$$P = VD = 694^{dc}{,}032 \times 7{,}207 = 5001^{kil}{,}888.$$

Ainsi le poids du cylindre de fonte dont il s'agit est $5001^k{,}888$.

Application de la formule des densités, de la formule géométrique de la sphère et du coefficient de dilatation des corps. — On demande ce que pèse une sphère de cuivre dont le rayon est de 1 mètre à la température de 50° ? La densité du cuivre à zéro est 8,8, et le coefficient de sa dilatation cubique est 0,0000515.

Le volume V de la sphère de cuivre à la température de + 50° est $V = \frac{4}{3}\pi r^3$. Pour avoir le poids en kilogrammes, exprimons le rayon de la sphère en décimètres ; r^3 deviendra égal à $10^3 = 1000$. Le volume de la sphère aura alors pour expression :

$$V = \frac{4 \times 3{,}1416 \times 1000}{3} = 4188^{dc}{,}8.$$

D'un autre côté, la densité D du cuivre, rapportée à la même température de + 50°, est, d'après le coefficient indiqué pour la dilatation du cuivre,

$$D = \frac{8{,}8}{1 + 0{,}0000515 \times 50} = 8{,}7773.$$

Le poids P de la sphère sera donc donné par la simple formule :

$$P = VD = 4188^{dc}{,}8 \times 8{,}7773 = 36766^{kil.}{,}354.$$

Ainsi la sphère de cuivre ayant 1 mètre de rayon à + 50° pèse $36766^{kil.}{,}354$.

Application du principe d'Archimède, de la formule générale des densités et de la formule géométrique du cube et de la sphère. — On a un cube de plomb de $0^m,04$ de côté qu'on veut soutenir dans l'eau en le suspendant à une sphère de liége. Quel diamètre devra avoir celle-ci pour que le système ainsi formé se tienne en équilibre dans l'eau? Le poids spécifique du plomb est 11,35, celui du liége est 0,24.

Le volume du cube du plomb est $4^3 = 64^{cc}$; et son poids dans l'air est $64^{cc} \times 11{,}35 = 726^{gr},40$. Par suite de son immersion dans l'eau, ce cube de plomb perd 64 grammes et ne pèse plus que $662^{gr},40$.

Représentons maintenant par r la longueur en centimètres du rayon que doit avoir la sphère de liége pour remplir la condition exigée. Son volume exprimé en centimètres cubes sera $\frac{4}{3}\pi r^3$, et son poids $\frac{4}{3}\pi r^3 \times 0,24$.

Comme cette sphère sera elle-même plongée dans l'eau, la perte de poids qu'elle éprouvera sera $\frac{4}{3}\pi r^3 \times 1$; en sorte que la poussée qui la portera à la surface du liquide sera $\frac{4}{3}\pi r^3(1 - 0{,}24)$.

La condition du problème exige que la poussée du liége soit égale au poids du plomb. Il faut donc que l'on ait :

$$\frac{4}{3}\pi\, r^3 \times 0{,}76 = 662^{gr},40.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$r^3 = \frac{662{,}40 \times 3.}{4\pi \times 0{,}76} = 208^c,075.$$

$$r = \sqrt[3]{208{,}075} = 5^c,92$$

Ainsi le rayon de la sphère de liége devra être de $5^c,92$, et par suite le diamètre qui est le double du rayon sera $5{,}92 \times 2 = 11^c,84$.

Application de la formule des densités et de la formule géométrique du volume des sphères. — Un boulet de fonte pèse 12 kilogrammes. La densité D de cette fonte est 7,35. On demande le rayon de ce boulet sphérique et le poids de l'or qui serait nécessaire pour former autour de lui une couche de $0^m,0006$ d'épaisseur? La densité d de l'or est 19,26.

Représentons par r le rayon du boulet, et par p le poids de l'or qui doit former la couche extérieure.

Puisqu'on connaît le poids et la densité du boulet de fonte, le volume de ce boulet est, d'après la formule ordinaire,

$$V = \frac{P}{D} = \frac{12}{7{,}35} = 1^{dc},63265.$$

D'un autre côté, le boulet étant sphérique, son volume doit être représenté par $V = \frac{4}{3}\pi r^3$; on a ainsi :

$$1,63265 = \frac{4 \times 3,1416 \times r^3}{3};$$

d'où l'on tire

$$r = \sqrt[3]{\frac{4,8975}{12,5664}} = 0^d,730.$$

Calculons maintenant le volume de la couche d'or qui doit recouvrir la boule de fonte. Le rayon r du boulet nu étant $0^d,730$, le rayon R du boulet recouvert de sa couche d'or sera, d'après l'énoncé, $0^d,730 + 0,0006 = 0,736$. Or, le volume v de la couche d'or doit être la différence entre le volume du boulet recouvert d'or et le volume du boulet non recouvert ; de sorte qu'on doit avoir :

$$v = \frac{4}{3}\pi\,(R^3 - r^3) = \frac{4 \times 3,1416 \times 0,00967}{3} = 0^{dc},0405056.$$

Le poids p de l'or étant représenté par vd, on a :

$$p = v\,d = 40^c,5056 \times 19,26 = 780^{gr},137.$$

Si le rayon du boulet de fonte est égal à 73 millimètres, et le poids de l'or qui serait nécessaire pour former autour d'un boulet une couche uniforme de 6 dixièmes de millimètre est égal à $780^{gr},137$.

Détermination du diamètre d'un fil de platine. — Un fil de platine parfaitement cylindrique a une longueur de 1 mètre et pèse 35 grammes. On demande quel est le diamètre de ce fil, sachant que la densité du platine est 21.

Le volume du fil est donné géométriquement par la formule $V = \pi r^2 h$, et physiquement par la formule $V = \frac{p}{d}$. On peut donc poser l'égalité :

$$\pi r^2 h = \frac{p}{d};$$

d'où l'on tire :

$$r^2 = \frac{p}{\pi h d}.$$

En passant aux nombres, et exprimant h en centimètres, puisque le poids est exprimé en grammes, on a :

$$r^2 = \frac{35}{3,1416 \times 100 \times 21} = 0,005305,$$

et par suite :

$$r = \sqrt{0^c,005305} = 0^c,0728.$$

Ainsi le rayon du fil de platine est $0^c,0728$. Le diamètre est donc $0^c,0728 \times 2 = 0^c,1456$.

Cylindre en fer et platine dans le mercure. Hauteur de la partie immergée. — Un cylindre en fer de $0^m,25$ de hauteur, à la base duquel est soudé un cylindre de platine de même diamètre et de $0^m,05$ de hauteur est plongé dans le mercure. Quelle sera la hauteur du cylindre immergé? La densité du platine est 21,2; celle du fer, 7,8; celle du mercure, 13,6.

Soit h la hauteur du cylindre immergé; on a, d'après le principe d'équilibre des corps flottants, $0^m,25 \times 7,8 + 0^m,05 \times 21,2 = h \times 13,6$.

Cette équation simplifiée devient :

$$1,95 + 1,06 = h \times 13,6,$$

et l'on déduit :

$$h = \frac{3,01}{13,60} = 0^m,221.$$

Ainsi, la hauteur du cylindre immergé sera $0^m,221$, et par conséquent la partie qui fait saillie au-dessus du mercure a une hauteur de $0^m,079$.

Poids d'une couche d'or d'épaisseur déterminée recouvrant un fil d'argent. — Un fil d'argent parfaitement cylindrique ayant $0^m,0015$ de diamètre et pesant $3^{gr},2875$ doit être recouvert d'une couche d'or de $0^m,0002$ d'épaisseur. On demande quel sera le poids de l'or ainsi déposé? On prendra 10,45 pour densité de l'argent, et 19,26 pour celle de l'or.

Soit p le poids de l'or déposé; soient r le rayon du fil cylindrique d'argent et R le rayon de ce même fil, après qu'il a été recouvert d'or; soit h la hauteur du cylindre représentée ici par la longueur du fil; soient enfin d la densité de l'argent et d' la densité de l'or.

D'après les données du problème, on a $r = 0^c,075$ et $R = 0^c,095$. Le volume v du fil d'argent est $\frac{p}{d} = \frac{3,2875}{10,45} = 0^c,3146$; et ce volume correspond à $\pi r^2 h$.

On a donc :

$$\pi r^2 h = 0,3146;$$

d'où l'on déduit :

$$h = \frac{v}{\pi r^2} = \frac{0,3146}{0,0176} = 17^c,87.$$

Lorsque le fil d'argent sera recouvert d'une couche d'or de $0^c,02$ d'épaisseur, le rayon du fil cylindrique étant devenu R, son volume V deviendra $\pi R^2 h = 0^c,506667$.

Or, le volume v' occupé par la couche d'or n'est autre chose que l'excès de V sur v. On a donc :

$$v' = \pi R^2 h - \pi r^2 h = \pi h (R^2 - r^2),$$

ou, ce qui est la même chose,

$$v' = V - v = 0^{cc},506667 - 0^{cc},3146 = 0^{cc},192067.$$

Le volume v' de la couche d'or étant une fois connu, le poids p s'en déduit par la formule ordinaire :

$$p = v'd' = 0^{cc},192067 \times 19,26 = 3^{gr},69.$$

Ainsi le poids de la couche d'or déposée sur le fil d'argent sera $3^{gr},59$.

Détermination de la composition d'un alliage par les densités. — On veut former avec le zinc et le cuivre un alliage dont le poids soit 50 grammes et la densité 8,2. On sait que le cuivre a pour densité 8,86, et le zinc 7,17, et l'on sait aussi que le volume de l'alliage est sensiblement la somme des volumes des composants.

Représentons le poids du zinc par p; celui du cuivre le sera par $50-p$. Soient d la densité du zinc, d' la densité du cuivre et δ celle de l'alliage. D'après l'hypothèse admise sur l'égalité de volume entre les composants et leur mélange, on peut poser l'équation :

$$\frac{p}{d}+\frac{50-p}{d'}=\frac{50}{\delta}.$$

Cette équation, ramenée à un dénominateur commun et résolue en valeur de p qui est seul inconnu donne :

$$p=\frac{50\times d(d'-\delta)}{\delta(d'-d)}.$$

La conversion en nombres donne :

$$p=\frac{50\times 7{,}17\times(8{,}86-8{,}20)}{8{,}20(8{,}86-7{,}17)}=\frac{236{,}61}{13{,}86}=17^{gr},07.$$

Le poids du zinc étant $17^{gr},07$, celui du cuivre doit être : $50^{gr}-17^{gr},07=32^{gr},93$.

Analyse quantitative d'un alliage d'or et de cuivre d'après la densité qu'il possède. — Un alliage d'or et de cuivre pèse 650 grammes dans l'air. Plongé dans l'eau, il ne pèse plus que 600 grammes. Quelles quantités contient-il des deux métaux? On suppose que l'alliage, au moment de sa formation, n'a donné lieu ni à une contraction ni à une dilatation. La densité de l'or est 19,3; celle du cuivre est 8,8.

La perte de poids que le lingot éprouve par le fait de son immersion dans l'eau étant de 50 grammes, la densité de l'alliage est $\frac{650}{50}=13$.

Représentons maintenant par x le poids de l'or contenu dans les 650^{gr} d'alliage, le poids du cuivre sera représenté par $650-x$. Et comme le volume de l'alliage est égal à la somme des volumes des deux métaux qui le constituent, on peut poser :

$$\frac{x}{19{,}3}+\frac{50-x}{8{,}8}=\frac{650}{13}.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$114{,}4\,x+163085-250{,}9\,x=110396.$$

$$52{,}689=136{,}5\,x.$$

$$x=\frac{52689{,}0}{136{,}5}=386.$$

Les 650 grammes d'alliage renferment donc :

Or	386^{gr}
Cuivre	264
Total	650^{gr}.

Poids d'un cylindre d'alcool obtenu au moyen de la formule des densités. — Un estagnon de forme parfaitement cylindrique est rempli d'alcool à 80 degrés centésimaux. La hauteur du vase est $36^c,9$; son diamètre $24^c,6$. Quel est le poids de l'alcool qu'il renferme ?

Le volume d'un cylindre étant représenté par $\pi r^2 h$ et le poids d'un corps n'étant autre chose que le produit de son volume par sa densité, on doit avoir pour le poids de l'alcool $p = \pi r^2 h \times d$.

Il est vrai qu'on ne connaît pas la densité d de l'alcool ; mais on connaît son degré centésimal $= 80$ degrés, et les tables de relation indiquent que ce degré correspond à $d = 0,863$.

On a donc, en passant aux nombres et en prenant $r = \frac{24,6}{2} = 12,3$,

$$p = 3,1416 \times (12,3)^2 \times 36,9 \times 0,863 = 15135^{gr},46.$$

Ainsi la quantité d'alcool contenu dans l'estagnon dont il s'agit et que l'on suppose parfaitement cylindrique est $15135^{gr},46$.

Proportions relatives de deux liquides pour un mélange de poids et de densité déterminés. — La densité de l'eau étant 1, et celle de l'acide nitrique étant 1,48, on demande quelle est la quantité d'eau qu'il faut ajouter à 1 kilogramme d'acide nitrique pour que 1 litre de mélange pèse $1^{kil},29$?

Représentons par x cette quantité d'eau qui est inconnue et qui doit être ajoutée à l'acide nitrique ; on doit avoir, à cause de l'égalité de volume entre le mélange et ses composants,

$$\frac{1000}{1,48} + \frac{x}{1} = \frac{1000 + x}{1,29}.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$1290 + 1,91\,x = 1480 + 1,48\,x,$$

$$(1,91 - 1,48)\,x = 1480 - 1290,$$

$$x = \frac{190,00}{0,43} = 441,86.$$

Ainsi la quantité d'eau qu'il faudrait ajouter à 1 kilogramme d'acide nitrique pour que le mélange eût la densité 1,29 est égale à $441^{gr},86$

Proportions relatives de deux liquides pour un mélange de poids et de densité déterminés. — On a deux liquides, l'eau dont la densité est 1, et une

solution de chlorure de calcium dont la densité est 1,35. Quel volume faut-il prendre de l'un et de l'autre pour avoir 1 litre ou 1000 centimètres cubes de mélange ayant une densité de 1,25 ?

Soit x le volume de la solution du chlorure de calcium; celui de l'eau qu'il faudra y ajouter pour avoir le mélange que demande le problème sera nécessairement $1000 - x$.

Dès lors, et d'après la formule générale des densités, $P = VD$, on pourra poser :

$$x \times 1{,}35 + (1000 - x) \times 1 = 1000 \times 1{,}25.$$

On en déduira successivement :

$$x\,1{,}35 + 1000 - x = 1250,$$

$$x\,(1{,}35 - 1) = 1250 - 1000,$$

$$x = \frac{250}{0{,}35} = 714^{cc},29.$$

Ainsi, pour avoir 1000 centimètres cubes de mélange ayant une densité égale à 1,25, il faudra prendre $714^{cc},29$ de solution de chlorure de calcium, et par conséquent $285^{cc},71$ d'eau.

Densités de deux liquides déduites du poids de leurs mélanges en proportions connues. — On a deux liquides de densités différentes. En mêlant 2 litres du premier avec 3 litres du second, on obtient 5800 grammes de mélange. Lorsqu'on mêle au contraire 3 litres du premier liquide avec 2 litres du second, le poids du mélange est 5950 grammes. On demande la densité de chaque liquide ?

Soit d la densité du premier liquide, et d' celle du second.

D'après la formule générale $P = VD$, on a :

Dans le premier cas..... $2\,d + 3\,d' = 5800$

Dans le second cas...... $3\,d + 2\,d' = 5950.$

En déterminant d en valeur de d', on déduit :

$$d = \frac{5800 - 3d'}{2}\quad d = \frac{5950 - 2d'}{3}.$$

d étant nécessairement égal à lui-même, on peut poser l'équation :

$$\frac{5800 - 3d'}{2} = \frac{5950 - 2d'}{3};$$

ce qui donne en réduisant au même dénominateur :

$$5800 \times 3 - 3d' \times 3 = 5950 \times 2 - 2d' \times 2.$$

On tire de cette équation où d' est seul inconnu :

$$d' = \frac{5,500}{5} = 1,10.$$

En opérant de même à l'égard de d, on trouverait pour sa valeur le chiffre 1,25.

Ainsi :

La densité du premier liquide est.......... 1,25,
Celle du second liquide est............... 1,10.

Mesure du changement de volume dans le mélange de deux liquides. — On fait un mélange de trois parties d'eau et de cinq parties d'acide sulfurique. Lorsque ce mélange est refroidi, on y plonge un corps solide qui perd $15^{gr},73$ de son poids. Le même corps perd 10 grammes dans l'eau à $+4°$ et $18^{gr},4$ dans l'acide sulfurique concentré. Y a-t-il eu contraction au moment du mélange, et, si cela est, quelle est la valeur de cette contraction?

Le volume d'un corps est égal à son poids divisé par sa densité. Or, en supposant qu'il n'y ait aucun changement au moment du mélange, et en représentant par d la densité du mélange, on peut poser l'équation :

$$\frac{3}{1} + \frac{5}{1,84} = \frac{8}{d} \qquad \text{d'où} \qquad d = \frac{1,472}{1,052} = 1,40.$$

Si donc il n'y a ni dilatation ni contraction au moment du mélange, la densité de ce mélange doit être 1,40, et le corps solide, dont le volume est manifestement de 10 centimètres cubes, doit y éprouver une perte de $1,40 \times 10 = 14^{gr}$. Au lieu de cela, l'expérience montre que la perte éprouvée est $15^{gr},73$. Il faut donc qu'il y ait eu contraction ; car, sous le volume de 10 centimètres cubes, le mélange pèse $15^{gr},73$ au lieu de 14 grammes.

Pour évaluer la contraction du volume, il suffit de se rappeler que dans un mélange dont le poids demeure invariable, les changements de volume sont en raison inverse des changements de densité. La densité s'étant accrue dans le rapport de 14 à 15,73 ou de 100 à 112,35, le volume a dû diminuer dans le rapport inverse; on peut donc poser :

$$100 : 112,35 :: x : 100. \quad \text{d'où l'on tire} \quad x = 89.$$

Ainsi un volume de 100 se réduit à 89. La contraction de volume est alors exprimée par $\frac{100 - 89}{100} = 11$ centièmes.

Équilibre des corps flottants. Hauteur totale d'un bloc prismatique de glace d'après celle à laquelle il s'enfonce dans l'eau de mer. — Un bloc de glace prismatique flottant sur la mer s'élève à 6 mètres au-dessus de sa surface. On demande la hauteur totale x du bloc de glace? On suppose la densité de l'eau de mer égale à 1,026, et celle de la glace égale à 0,93.

Si x représente la hauteur totale du bloc de glace, $x - 6$ représente la hauteur de la colonne d'eau déplacée ; et l'on peut, d'après le principe des corps flottants, considérer les deux colonnes prismatiques de glace et d'eau comme se faisant équilibre sur une même tranche horizontale. Dès lors leurs hauteurs x et $x - 6$ doivent être en raison inverse de leurs densités ; de sorte que l'on peut poser $x : x - 6 :: 1{,}026 : 0{,}93$; et l'on déduit de cette proportion $x(1{,}026 - 0{,}93) = 1{,}026 \times 6$, d'où l'on tire finalement :

$$x = \frac{1{,}026 \times 6}{1{,}026 - 0{,}93} = \frac{6{,}156}{0{,}096} = 64^{m},062.$$

Ainsi la hauteur totale du bloc de glace sera $64^{m},062$, et celle de la colonne d'eau de mer déplacée de $58^{m},062$.

Équilibre des corps flottants. Cylindre, platine et bois, équilibre dans l'eau. Hauteur du cylindre de platine. — Une tige cylindrique de bois ayant 1 mètre de longueur est lestée par un cylindre de platine qui en forme le prolongement et qui a, d'ailleurs, la même section. Le système, plongé dans l'eau, s'y tient verticalement, et s'y enfonce jusqu'à la partie supérieure. La densité du bois est 0,5 ; celle du platine 21,5. Quelle est la longueur du cylindre de platine ?

Soit h la longueur du cylindre de bois et d sa densité. Soient de même h' et d' la longueur et la densité du cylindre de platine. Le poids du système des deux cylindres est $\pi r^2 h \times d + \pi r^2 h' \times d'$; tandis que le poids de l'eau déplacée est $\pi r^2 (h + h') \times 1$.

Comme ces deux poids sont égaux d'après l'énoncé du problème, on peut poser :

$$\pi r^2 (hd + h'd') = \pi r^2 (h + h').$$

En divisant par πr^2 les deux membres de l'équation, il vient :

$$hd + h'd' = h + h' ;$$

d'où l'on tire :

$$h = \frac{h(1 - d)}{d' - 1} = \frac{100 \times 0{,}5}{20{,}5} = 2^{c},43.$$

Ainsi la longueur du cylindre de platine est $2^{c},43$.

Application combinée du principe d'Archimède, de la formule générale des densités, de la formule de dilatation de l'eau. — Un tube de verre cylindrique, fermé à la partie inférieure et lesté avec du mercure, s'enfonce des trois quarts de sa longueur dans de l'eau à 4°. On demande de combien il plongerait dans de l'eau à 20° ? On sait que de 4° à 20° l'eau se dilate de 0,00179 de son volume, et l'on néglige la dilatation du verre de 4° à 20°.

Supposons que le tube soit divisé en 100 degrés. L'affleurement dans l'eau à 4° aura lieu au trait 75, et x représentera l'affleurement dans l'eau à 20°.

Or, les changements qui surviennent dans la densité de l'eau sont en raison inverse des changements qui surviennent dans son volume; de sorte que si la densité est 1 à + 4°, la densité à + 20° sera $\frac{1}{1,00179} = 0,9982$.

Ensuite, la portion immergée du tube étant en raison inverse de la densité du liquide dans lequel il plonge, on a la proportion $x : 75 :: 1 : 0,9982$; on en déduit :

$$x = \frac{75}{0,9982} = 75^\circ,13.$$

Ainsi, au lieu de s'enfoncer exactement au degré 75, comme cela a lieu à + 4°, le tube cylindrique dont il s'agit s'enfoncerait à 75°, 13.

Application du principe d'Archimède et du coefficient de dilatation des liquides. — Quel est l'effort exprimé en kilogrammes qu'il convient de faire pour soutenir dans du mercure à + 30° un morceau de platine dont le poids est de 20 kilogrammes ?

La densité du platine à zéro est 22, et celle du mercure à la même température est 13,59. Le coefficient de dilatation est pour le platine 0,0000258, et pour le mercure 0,00018018.

Si à zéro la densité du platine est 22, à 30° elle sera :

$$\delta = \frac{22}{1 + 0,0000258 \times 30} = 21,98298.$$

Dès lors le volume V occupé par le platine à 30° sera :

$$V = \frac{P}{\delta} = \frac{20}{21,98298} = 0^{dc},90979.$$

Cette valeur de V représentera également le volume de mercure déplacé, puisque le platine est complétement plongé.

D'un autre côté, si le chiffre 13,59 exprime la densité du mercure à zéro, la densité de ce métal à + 30° sera exprimée par :

$$\frac{13,59}{1 + 0,00018018 \times 30} = 13,51693.$$

Le poids P′ du mercure déplacé sera donc donné par la simple formule :

$$P' = 0^{lit},90979 \times 13,51693 = 12^{kil},29756.$$

Ainsi le morceau de platine dont le poids absolu est de 20 kilogrammes supporte une poussée verticale dont la valeur, représentée par le poids du mercure déplacé, est de $12^{kil},29756$. L'effort à faire pour soutenir le platine n'étant autre chose que la différence entre le poids de ce métal et celui du mercure, on a, en représentant cet effort par x,

$$x = 20^{kil} - 12^{kil},29756 = 7^{kil},70244.$$

Équilibre entre une sphère de platine plongeant dans le mercure et un cylindre de cuivre plongeant dans l'eau. Détermination du rayon du cylindre. — Une sphère de platine ayant 3 centimètres de rayon est suspendue au-dessous d'un des plateaux d'une balance hydrostatique et plonge complétement dans le mercure. Au-dessous de l'autre plateau est suspendu un cylindre de cuivre dont le rayon est aussi de 3 centimètres. Ce cylindre plonge complétement dans l'eau. On demande quelle doit être sa hauteur pour que l'équilibre ait lieu ?

Représentons la hauteur du cylindre par h. Soient $d = 22$ la densité du platine, $d' = 13{,}6$ la densité du mercure, et $d'' = 8{,}8$ la densité du cuivre.

Le volume de la sphère de platine étant $\frac{4}{3}\pi r^3$, son poids dans l'air est :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \times d;$$

et son poids dans le mercure est :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \times d - \frac{4}{3}\pi r^3 \times d' = \frac{4}{3}\pi r^3 (d - d').$$

De même le volume du cylindre de cuivre étant $\pi r^2 h$, son poids dans l'air est $\pi r^2 h \times d''$, et son poids dans l'eau $\pi r^2 h \times d'' - \pi r^2 h = \pi r^2 h (d'' - 1)$.

Pour que l'équilibre ait lieu, il faut que l'on ait :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (d - d') = \pi r^2 h (d'' - 1).$$

Tout étant connu, à l'exception de h, on en déduit :

$$h = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 (d - d')}{\pi r^2 (d'' - 1)}.$$

Remplaçant les lettres par les nombres, il vient :

$$h = \frac{\frac{4}{3} \times 3{,}1416 \times 27 \times 8{,}4}{3{,}1416 \times 9 \times 7{,}8} = \frac{950{,}019}{220{,}54} = 4^c{,}3.$$

Le cylindre doit donc avoir pour hauteur $4^c{,}3$.

4° Aréométrie.

Pèse-acide de Baumé. Déductions densimétriques et volumétriques. — Un aréomètre pèse-acide, construit d'après les indications de Baumé, s'enfonce jusqu'au degré 66 dans l'acide sulfurique dont la densité est 1,8. La tige de cet instrument étant supposée parfaitement cylindrique, on demande

1° quelle est la densité de l'eau salée qui a servi à sa graduation; 2° quel est le rapport qui existe entre le volume d'une seule division et le volume total de l'aréomètre jusqu'à zéro ?

Représentons par v le volume extérieur de l'aréomètre depuis sa base jusqu'au trait 66°; par v' ce même volume extérieur jusqu'au trait 15°, et par V le volume total jusqu'au trait zéro.

Les volumes de liquide déplacés étant en raison inverse de leurs densités, on a :

$$V : v :: 1,8 : 1 \quad \text{ou} \quad v + 66 : v :: 1,8 : 1,$$

proportion d'où l'on tire :

$$\frac{v + 66}{v} = 1,8, \text{ et par suite } v = 82^{cc},5.$$

v étant trouvé égal à 82,5, V devient nécessairement $82,5 + 66 = 148,5$, et v', qui n'est autre chose que $V - 15$ devient $148,5 - 15 = 133,5$.

Les valeurs relatives de v, v' et V étant ainsi déterminées, la densité s de l'eau salée, qui a servi à la graduation, s'obtient par la relation $V : v' :: s : 1$, laquelle somme $s = \frac{148,5}{133,5} = 1,112$.

Enfin le rapport d'une division au volume de l'aréomètre jusqu'à zéro est évidemment celui de 1 à 148,5.

Pèse-acide de Baumé. Densité d'un liquide, d'après le degré qu'il marque au pèse-acide. — Quelle est la densité x d'un liquide plus lourd que l'eau marquant 35° au pèse-acide de Baumé?

Soit, comme dans le cas précédent, v le volume extérieur de l'instrument depuis sa base jusqu'au degré 35, le volume jusqu'au degré 15 sera $v + 20$, et le volume jusqu'au degré zéro sera $v + 35$. Par les raisons déduites dans le problème précédent, on pourra poser les deux proportions :

$$v + 35 : v :: x : 1,$$

$$v + 20 : v :: x : 1,112 \text{ (densité d'eau salée).}$$

La valeur de v, déduite de ces deux proportions, est

$$v = \frac{35}{x - 1},$$

$$v = \frac{22,24}{x - 1,112}.$$

On peut donc poser l'égalité :

$$\frac{35}{x - 1} = \frac{22,24}{x - 1,112}.$$

x étant seul inconnu, on déduit sa valeur de l'équation finale :

$$x = \frac{38,92 - 22,24}{35 - 22,24} = \frac{16,68}{12,76} = 1,307.$$

La densité du liquide qui marque 35° au pèse-acide de Baumé est donc 1,307.

REMARQUE. — En discutant ces résultats, on arrive à reconnaître qu'ils peuvent être résumés sous une formule algébrique très-simple, qui permet de les généraliser et de les appliquer à tous les degrés de l'aréomètre.

n représentant le degré d'affleurement pour le liquide dont on veut connaître la densité x, et $1 + a$ représentant la densité du liquide qui correspond au degré 15 (1,112 dans l'aréomètre de Baumé), on peut poser la formule générale :

$$x = \frac{15\,(1 + a)}{15 - (n - 15)\,a}.$$

Pèse-liqueur de Baumé. Densité d'un liquide, d'après le degré qu'il marque au pèse-liqueur. — Quelle est la densité x d'un liquide moins dense que l'eau, marquant 40° au pèse-liqueur de Baumé ?

Soit encore v le volume extérieur de l'instrument depuis sa base jusqu'au trait 40°, $v - 30$ représentera le volume extérieur jusqu'au trait 10°, et $v - 40$ sera le volume correspondant au trait 0°. Or, l'instrument a été gradué de telle sorte que le degré 0° correspondît a une densité égale à 1,085, et le degré 10° à une densité égale à 1. On peut donc poser les deux équations :

$$v - 40 : v :: x : 1,085,$$

$$v - 30 : v :: x : 1.$$

Le volume de v déduit de ces deux proportions est :

1° $$v = \frac{43,40}{1,085 - x}.$$

2° $$v = \frac{30}{1 - x}.$$

On peut donc poser l'égalité :

$$\frac{43,40}{1,085 - x} = \frac{30}{1 - x}$$

x étant seul inconnu, on déduit sa valeur de l'équation finale :

$$x = \frac{43,40 - 32,55}{43,40 - 30} = \frac{10,85}{13,40} = 0,809.$$

Ainsi la densité d'un liquide marquant 40° au pèse-liqueur de Baumé est 0,809.

Pèse-liqueur de Baumé. Degré qu'il doit marquer dans un liquide de densité connue. — Quel est le degré de x que marque le pèse-liqueur de Baumé lorsqu'on le plonge dans un liquide dont la densité est 0,809 ?

Soit V le volume de l'instrument depuis sa base jusqu'au trait x. On a, comme dans les cas précédents, $V - x$ pour le volume jusqu'au degré 0°, et $V - x + 10$ pour le volume jusqu'au degré 10°. D'ailleurs, le degré 0° correspond à la densité 1,085, et le degré 10° à la densité 1. On peut donc poser les deux équations :

$$V : V - x :: 1,085 : 0,809.$$

$$V : V - x + 10 :: 1 : 0,809.$$

Le volume de V, déduit de ces deux proportions, est :

1° $$V = \frac{x\ 1,085}{0,276} \quad \text{ou} \quad (1,085 - 0,809),$$

2° $$V = \frac{x - 10}{0,191} \quad \text{ou} \quad (1 - 0,809).$$

On peut donc poser l'égalité :

$$\frac{x\ 1,085}{0,276} = \frac{x - 10}{0,191}.$$

x étant seul inconnu, on déduit sa valeur de l'équation finale :

$$x = \frac{0,276 \times 10}{0,276 - 0,207} = \frac{2,760}{0,069} = 40°.$$

Ainsi, dans un liquide dont la densité est 0,809, le pèse-liqueur de Baumé marque 40 degrés.

C'est la contre-partie du problème précédent.

Aréomètre de Fahrenheit. Liquide de densité connue. Volume extérieur de l'instrument d'après le poids nécessaire à l'affleurement. — Un aréomètre de Fahrenheit pèse 80 grammes. Il doit être chargé de 45 grammes pour affleurer à la température de 20° dans un liquide dont la densité, à cette température, est 1,5. On demande quel est, à zéro, le volume de cet aréomètre jusqu'au point d'affleurement? Le coefficient de dilatation cubique du verre est 0,0000258.

Soit v ce volume. Lorsque l'aréomètre affleure exactement au trait + 20°, le volume de liquide qu'il déplace est $v' = \frac{80 + 45}{1,5} = 83^{cc},33$; et ce volume est nécessairement celui qu'occupe à + 20° la partie plongée de l'aréomètre.

En corrigeant ce résultat de l'influence de la température, comme le demande l'énoncé du problème, on a pour le volume v à zéro :

$$v = \frac{83^{cc},33}{1 + 0,0000258 \times 20} = 83^{cc},28.$$

Ainsi le volume extérieur de l'aréomètre jusqu'au trait d'affleurement est, pour la température de zéro, de $83^{cc},28$.

5° Applications de la loi de Mariotte.

Baromètre contenant une petite quantité d'air : on double l'air, et on observe la hauteur ; quelle est la pression ? — Un tube barométrique, contenant une petite quantité d'air, est renversé sur le mercure. La hauteur de la colonne mercurielle est 0,552. On introduit dans le tube autant d'air qu'il y en a déjà. La chambre barométrique augmente dans le rapport de 2 à 3, et la hauteur de la colonne mercurielle devient 0,480. Quelle est la pression atmosphérique au moment de l'expérience ?

Représentons par e l'élasticité que l'air possède au début de l'expérience. On a pour le premier état d'équilibre : $e = H - 0,552$. La masse d'air ayant été doublée, son élasticité, si elle n'avait pas changé de volume, aurait été $2e$; mais puisque, d'après l'énoncé, le volume est devenu $\frac{3}{2}$, l'élasticité a dû devenir $\frac{2}{3}$. Elle est donc, en définitive, $e \times 2 \times \frac{2}{3} = \frac{4}{3}e$. On a aussi pour le second état d'équilibre $\frac{4}{3}e = H - 0,480$. Pour faire disparaître e dans les deux équations, il suffit de multiplier par $\frac{4}{3}$ tous les termes de la première ; on a ainsi :

Pour la première équation, $\frac{4}{3}\, e = \frac{4}{3}\, H - \frac{4}{3}\, 0,552$.

Pour la seconde équation, $\frac{4}{3}\, e = H - 0,480$.

Les deux derniers membres de ces équations étant séparément égaux à $\frac{4}{3}\, e$ sont nécessairement égaux entre eux, de sorte qu'on peut poser :

$$\frac{4}{3}\, H - \frac{4}{3}\, 0,552 = H - 0,480.$$

On en déduit :

$$\frac{1}{3}\, H = 0,736 - 0,480,$$

et finalement

$$H = 0{,}256 \times 3 = 0^{m}{,}768.$$

Ainsi la pression atmosphérique, au moment de l'expérience, est $0^{m}{,}768$.

Baromètre contenant de l'air sec. Déduire la hauteur de la colonne d'air d'après la hauteur de la colonne de mercure. — Un tube barométrique de 1 mètre de longueur, renversé sur le mercure, contient un certain volume d'air sous la pression de 252 millimètres de mercure. On enfonce le tube jusqu'à ce que la pression intérieure devienne 336 millimètres. On demande quelle sera la longueur du tube occupé par l'air? La température est zéro, et la pression 760 millimètres.

Si la pression, dans le premier cas, est 252 millimètres, c'est que la colonne de mercure h est $760 - 252 = 508^{mm}$. Et comme le tube barométrique a 1 mètre de long, le volume d'air contenu dans la chambre barométrique occupe une longueur de $1000 - 508 = 492$.

Lorsque, le tube étant enfoncé dans la cuvette, la pression intérieure est devenue 336 millimètres au lieu de 252 millimètres, il faut, d'après la loi de Mariotte, que le volume de l'air contenu dans la chambre barométrique ait subi un changement inverse.

On peut donc établir la proportion :

$$252 : 336 :: x : 492.$$

On en déduit :

$$x = \frac{252 \times 492}{336} = 369^{mm}.$$

Ainsi la longueur du tube occupée par l'air, qui était dans le premier cas de 492 millimètres, est devenue égale, dans le second cas, à 369 millimètres.

Baromètre contenant une petite quantité d'air. Hauteur de la colonne d'air déduite de la hauteur de la colonne de mercure. — Un tube barométrique vertical plonge dans une cuvette profonde pleine de mercure. Ce tube contient de l'air qui occupe une longueur de $0^{m}{,}2$, et du mercure dont la hauteur est $0^{m}{,}25$; on soulève verticalement le tube de $0^{m}{,}30$, et l'on demande ce que deviennent alors la longueur de la colonne d'air et la hauteur de la colonne de mercure? Pression extérieure = 76^{c}.

Soit h la hauteur de la colonne mercurielle après qu'on a soulevé le tube. Les deux états d'équilibre sont représentés :

Dans le premier cas, par $20 \times (76 - 25)$;

Dans le second cas, par $(75 - h) \times (76 - h)$.

Et on peut poser l'égalité :

$$20\,(76 - 25) = (75 - h) \times (76 - h).$$

On en déduit :

$$h^2 - 151\,h = 1020 - 5700 = -4680.$$

Si l'on remarque que $h^2 - 151\,h$ représentent les deux premiers termes de $(h - 75{,}5)^2$, on peut écrire :

$$(h - 75{,}5)^2 = (75{,}5)^2 - 4680,$$
$$(h - 75{,}5)^2 = 1020{,}25,$$
$$h = \pm\, 31{,}9 + 75{,}5.$$

La racine négative de 1020, 25 étant la seule qui convienne aux données du problème, on a :

$$h = 75{,}5 - 31{,}9 = 43{,}6.$$

Ainsi, quand on soulève le tube de 30 centimètres, la hauteur de la colonne mercurielle devient $43^c, 6$, et par suite la longueur de la colonne d'air est $75^c - 43^c, 6 = 31^c, 4$.

Ballon communiquant avec un baromètre. Volume du ballon déduit du changement qui survient dans la hauteur barométrique. — Un ballon contenant de l'air à la pression $0^m,77$ est ajusté à la partie supérieure d'un tube barométrique au moyen d'une monture à robinet. La longueur du tube au-dessus du niveau de la cuvette est de $0^m,90$, et il présente intérieurement une section de 20 centimètres carrés. Quand on ouvre le robinet, le mercure descend dans le baromètre et s'arrête à $0^m,40$ au-dessus du niveau dans la cuvette. La pression extérieure est $0^m,76$, et la température ne varie pas. Quel est le volume intérieur du ballon ?

Représentons par V la capacité intérieure du ballon. Avant l'ouverture du robinet de communication, l'air occupe un volume V, et il est à la pression 77. Après l'ouverture du robinet, son volume devient $V + (90 - 40) \times 20 = V + 1000$, et sa pression est $75 - 40 = 35$.

Les volumes étant en raison inverse des pressions, on peut poser :

$$V : V + 1000 :: 35 : 77;$$

d'où l'on tire :

$$V\,77 = V\,35 + 35000.$$

On en déduit finalement :

$$V = \frac{35000}{42} = 833^{cc},33.$$

Ainsi le volume intérieur du ballon est $833^{cc},33$.

Ballon de capacité connue communiquant avec un baromètre ; déduire de l'abaissement du niveau le diamètre du tube barométrique. — Un récipient ayant 1 litre de capacité et renfermant de l'air à la pression $0^m,76$ est ajusté à l'aide d'une monture à robinet à la partie supérieure d'un baromètre à cuvette dont le tube a une longueur de 1 mètre. Cette longueur est comptée à

partir du niveau du mercure dans la cuvette, lequel est censé invariable. La pression extérieure est 0m,77. On ouvre le robinet qui fait communiquer le récipient et le baromètre; et le mercure, dans le dernier, s'abaisse de manière à n'être plus qu'à 50 centimètres du niveau dans la cuvette. On demande quel est le diamètre du tube barométrique? La température ne change pas pendant l'expérience.

Soit r le rayon du tube exprimé en centimètres. Le diamètre cherché sera égal à $2r$.

Au début de l'opération on a 1000 centimètres cubes d'air à 76. Après qu'on a ouvert le robinet, le volume de l'air devient $1000 + \pi r^2 \times 50$, et la pression $77 - 50 = 27$. On peut donc poser, d'après la loi de Mariotte,

$$1000 : 1000 + 50 \pi r^2 :: 27 : 76.$$

En faisant : $\pi = 3,14$, on en tire successivement :

$$76000 = 27000 + 4239 r^2 ;$$

$$r^2 = \frac{49000}{4239} = 11,5593;$$

$$r = \sqrt{11,5593} = 3,39.$$

Ainsi le rayon du tube est 3c,39, et dès lors le diamètre est 6c,78.

Ballon de capacité connue communiquant avec un baromètre. Trouver la hauteur à laquelle descend le mercure quand la communication est permise. — Un ballon contient 960 centimètres cubes d'air à la pression 0m,77. Il est ajusté à la partie supérieure d'un baromètre à mercure dont le tube a 0m,90 de longueur au-dessus du niveau extérieur et dont la section est de 2 centimètres carrés. On ouvre le robinet, et l'on demande à quelle hauteur va descendre la colonne mercurielle? La pression extérieure est 0m,76.

Soit x la hauteur exprimée en centimètres à laquelle descend la colonne mercurielle dans le tube. Avant l'ouverture du robinet de communication, le gaz occupe un volume égal à 960 centimètres cubes, et la pression est 77. Après l'ouverture de ce même robinet le volume devient :

$$960^{cc} + (90 - x) \times 2 = 1140^{cc} - 2x,$$

et la pression nouvelle est :

$$76 - x.$$

On peut donc poser, d'après la loi de Mariotte,

$$960 : 1140 - 2x :: 76 - x : 77.$$

On déduit de cette proportion :

$$x^2 - 646x = - 6360,$$

équation du second degré qui correspond à :

$$(x - 323)^2 = 323^2 - 63$$
$$x - 323 = \pm \sqrt{97969}$$
$$x = 323 \pm 313.$$

La racine négative étant seule admissible,

$$x = 323 - 313 =$$

Ainsi, lorsque le robinet de communication est ouvert, la colonne mercurie s'abaisse à ce point que sa hauteur n'est plus que de 10 centimètres au-dessu du niveau extérieur.

Tube de Mariotte. Changement que l'air éprouve dans son volume et sa pression, quand on introduit dans la longue branche une colonne de mercure de hauteur connue. — La petite branche d'un tube de Mariotte renferme un volume d'air sec de 10 centimètres cubes sous la pression 76. Quels seront le volume et la pression de cette masse d'air quand on aura versé par l'ouverture de la longue branche une quantité de mercure égale à 76 centimètres cubes. On supposera les deux branches verticales cylindriques et de même diamètre. Chaque centimètre cube de mercure y occupe une longueur de 1 centimètre.

Soit x le nombre de centimètres dont le niveau du mercure s'est élevé dans la petite branche; on aura pour le volume nouveau $10 - x$, et pour la pression nouvelle $76 + 76 - 2x$. On pourra donc poser, d'après la loi de Mariotte :

$$10 : 10 - x :: 76 + 76 - 2x : 76.$$

On en déduit :

$$x^2 - 86x = -380,$$

équation du second degré qui correspond à :

$$(x - 43)^2 = -380 + 43^2,$$
$$x = 43 \pm \sqrt{1469}.$$

La racine négative étant seule admissible donne :

$$x = 43 - 38{,}327 = 4{,}673.$$

Par conséquent, lorsqu'on a versé 76 centimètres cubes de mercure dans la longue branche du tube, le volume du gaz est devenu $5^{cc},327 = (10 - 4{,}673)$, et la pression de ce gaz est devenue $142^{c},656$.

Mélange de plusieurs gaz dans un ballon de capacité connue. Force élastique du mélange. — Dans un ballon de 2 litres de capacité on fait entrer

1250 centimètres cubes d'air mesuré sous la pression 760 millimètres, et ensuite 1500 centimètres cubes d'acide carbonique mesuré sous la pression 900 millimètres. On demande quelle sera la force élastique du mélange ? On admet que les deux gaz ont primitivement la même température, et qu'ils la conservent après leur mélange. On admet, en outre, que le ballon ne laisse sortir aucune portion des gaz qu'on y introduit.

Soient H, H′ les pressions isolées que possèdent l'air et l'acide carbonique, après qu'ils ont été introduits dans le ballon, et x la force élastique du mélange.

La valeur de H est obtenue par la relation :

$$1250 : 2000 :: H : 760,$$

$$H = \frac{760 \times 1250}{2000} = 475^{mm}.$$

La valeur de H′ est obtenue de même par la relation :

$$1500 : 2000 :: H' : 900^{mm},$$

$$H' = \frac{900 \times 1500}{2000} = 675^{mm}.$$

On sait que, dans un mélange de deux gaz qui ne réagissent pas chimiquement, la force élastique totale est la somme des forces élastiques isolées, on aura donc :

$$x = H + H' = 475^{mm} + 675^{mm} = 1150^{mm}.$$

La force élastique du mélange sera donc $1^{m},15$.

Mélange de plusieurs gaz dans un ballon de capacité connue. Force élastique du mélange. — Dans un récipient de 3 litres de capacité on fait entrer : 1° 2 litres d'hydrogène à la pression de 5 atmosphères ; 2° 4 litres d'acide carbonique à la pression de 4 atmosphères ; 3° 3 litres d'azote à la pression d'une demi-atmosphère. Quelle est la pression finale du mélange ?

D'après la loi de Mariotte, les forces élastiques isolées sont les suivantes :

Pour l'hydrogène :

$$5H \times \frac{2000}{3000} = H\,3,33 ;$$

Pour l'acide carbonique :

$$4H \times \frac{4000}{3000} = H\,5,33 ;$$

Pour l'azote :

$$\frac{1}{2}H \times \frac{3000}{3000} = H\,0,50.$$

La force élastique totale F étant la somme des forces élastiques isolées, on a :

$$F = H\,(3,33 + 5,33 + 0,50) = H\,9,16.$$

Ainsi la pression intérieure que détermine l'introduction successive des trois gaz est égale à $9^{atm},16$, ou à $6^{m},961$.

6° Perte de poids dans l'air.

Poids d'un corps dans le vide déterminé par son poids dans l'air. — Une petite masse de platine, placée dans une balance très-sensible, pèse exactement 27 grammes dans l'air. On demande ce qu'elle pèserait dans le vide? La densité du platine est 22, celle du poids marqué qui lui fait équilibre est 8, 3. Le poids spécifique de l'air est 0,0013.

Soit P le poids du platine dans le vide. D'après la formule générale des densités, $\frac{P}{22}$ représente le volume de sa masse; et $\frac{P}{22} \times 0,0013$ représente la perte de poids qu'il éprouve dans l'air, ce gaz étant supposé dans les conditions normales. Par suite, son poids apparent est $P - \frac{P}{22}\, 0^{gr},0013$.

De même le volume du poids marqué étant $\frac{27}{8,3}$, la perte de poids éprouvé dans l'air est $\frac{27}{8,3} \times 0,0013$, et son poids apparent est $27 - \frac{27}{8,3} \times 0^{gr},0013$.

Puisque les poids apparents du cuivre et du platine se font équilibre, on peut poser l'égalité:

$$P - \frac{P}{22}\, 0,0013 = 27 - \frac{27}{8,3}\, 0,0013,$$

ou, ce qui est la même chose.

$$P\left(1 - \frac{0,0013}{22}\right) = 27\left(-\frac{0,0013}{8,3}\right).$$

On en déduit :

$$P = 27\,\frac{(8,3 - 0,0013) \times 22}{(22 - 0,0013) \times 8,3} = 26^{gr},997.$$

Ainsi, si la pesée était faite dans le vide, c'est-à-dire si les deux pertes de poids étaient supprimées, la petite masse de platine pèserait $26^{gr}, 997$.

Moyen d'avoir le poids réel d'un corps pesé dans l'air. — On veut avoir un poids réel de 150 grammes de mercure, et la pesée faite dans l'air ne donne que le poids apparent. Quel est le poids de laiton qu'il faut placer dans la balance pour faire équilibre aux 150 grammes de mercure supposés pesés dans le vide?

L'air où se fait la pesée est à zéro et à 735 millimètres.

La densité du laiton est 8,39. Celle du mercure est 13,590. Soit p le poids

de laiton qui doit faire équilibre au poids réel du mercure. Il faut remarquer d'abord qu'à la pression 735^{mm} et à la température zéro le poids d'un centimètre cube d'air est $0^{gr},00013 \times \frac{735}{760} = 0^{gr},00095$.

La perte éprouvée par le poids de laiton est donc, d'après cela,

$$\frac{P}{8,39} \times 0^{gr},00095,$$

et celle que font les 150 grammes de mercure est pareillement :

$$\frac{150}{13,596} \times 0^{gr},00095.$$

Pour avoir les poids réels, il faut ajouter les pertes aux poids apparents et les mettre en équatiou ; on a alors :

$$p\left(1 + \frac{0,00095}{8,39}\right) = 150\left(1 + \frac{0,00095}{13,596}\right).$$

On en déduit :

$$p = 150 \times \frac{1,0000698}{1,0000113} = 150^{gr},008.$$

Ainsi, pour avoir un poids réel de 150 grammes de mercure il faut en peser $150^{gr},008$ dans les conditions du problème. On voit par là que la perte du poids dans l'air est très-faible, surtout lorsqu'il s'agit de corps aussi denses que les métaux, et qu'en négligeant cette perte dans les pesées ordinaires on ne commet pas d'erreur bien sensible.

Rapport entre les poids réels du platine et de la cire qui se font équilibre dans l'air. — Une balance parfaitement juste porte sur l'un de ses plateaux un morceau de platine, et sur l'autre un morceau de cire qui se font équilibre dans l'air ; on demande de calculer le rapport du poids de ces deux corps en tenant compte de la poussée de l'air ?

On prendra comme poids spécifiques :

Pour le platine..................	21,00,
Pour la cire......................	0,96,
Pour l'air........................	0,0013.

Représentons par 1 le poids de la cire et par x celui du platine ; on a, d'après la formule ordinaire, et à cause de l'égalité des poids apparents,

$$1\left(1 - \frac{0,0013}{0,96}\right) = x\left(1 - \frac{0,0013}{21}\right).$$

On en déduit :

$$x = \frac{(0,96 - 0,0013) \times 21}{(21 - 0,0013) \times 0,96} = \frac{20,1327}{20,1587} = 0,9987.$$

Ainsi, si les deux corps, au lieu d'être pesés dans l'air, étaient pesés dans le vide, ils ne se feraient plus équilibre, et la cire deviendrait relativement plus pesante. En représentant son poids par 1, celui du platine deviendrait 0,9987.

Influence de la température pour rompre l'équilibre de deux corps pesés dans l'air. — Deux ballons de verre, dont l'un a un diamètre de $0^m,34$ et l'autre un diamètre de $0^m,18$ se font équilibre dans l'air sec à zéro et à 760^{mm}. Au bout d'un certain temps, la température de l'air est devenue $+ 30°$ et sa pression 740^{mm}. L'équilibre subsiste-t-il ? Et s'il ne subsiste pas, quel poids faut-il pour le rétablir et de quel côté doit-il être placé ?

I. Le volume d'air que le premier ballon déplace est $\frac{4}{3} \pi r^3 = 20579^{cc},57$, et le poids de cet air est $20579^{cc},57 \times 0^{gr},0013 = 26^{gr},75$. — Le volume d'air déplacé par le second ballon est $\frac{4}{3} \pi r'^3 = 3053^{cc},63$, et le poids de cet air est $3053^{cc},63 \times 0^{gr},0013 = 3^{gr},97$.

Puisque le poids apparent des deux ballons est le même, en appelant p et p' leur poids réel, on peut poser l'égalité :

$$p - 26^{gr},75 = p' - 3,97.$$

II. La température s'étant élevée à $+ 30°$ et la pression s'étant abaissée à 740 millimètres, le poids du centimètre cube d'air est devenu :

$$0,0013 \times \frac{1}{1 + 0,00367 \times 30} \times \frac{740}{760} = 0^{gr},00114.$$

D'un autre côté, à cause de la dilatation du verre, le volume de l'air déplacé par le premier ballon est devenu $20579^{cc},57\ (1 + kt) = 20595^{cc},61$, et son poids est devenu $20595^{cc},61 \times 0,00114 = 23^{gr},47$.

Par la même raison, le volume d'air déplacé par le second ballon est devenu $3053^{cc},63\ (1 + kt) = 3056^{cc},81$, et son poids $3056^{cc},81 \times 0^{gr},00114 = 3^{gr},484$. On a donc :

Pour le premier ballon...... $p - 23^{gr},47$.
Pour le second ballon........ $p' - 3,484$.

Le premier ballon a pris un excès de poids de $3^{gr},28$; le second ballon a pris un excès de poids de $0^{gr},487$.

Le premier ballon doit donc l'emporter, et pour établir l'équilibre il faut placer un poids de $3^{gr},280 - 0^{gr},487 = 2^{gr},793$ du côté du second ballon.

Pression à laquelle il faut amener l'air pour que deux cubes de dimensions et de poids connus se fassent équilibre. — Aux deux extrémités d'une balance très-sensible sont suspendus deux cubes : l'un de 3 centimètres de côté pesant $26^{gr},3240$, l'autre de 5 centimètres de côté pesant $26^{gr},2597$. La balance étant portée sous le récipient de la machine pneumatique, on fait le vide, et il arrive un moment où l'équilibre s'établit entre les deux cubes. Quelle est alors la pression réduite f indiquée par le manomètre ?

Appelons p le poids réel du petit cube, et p' celui du grand cube. En supposant que la pression soit complétement annulée, on aura pour les poids réels :

$$p = 26{,}3240 + 27 \times 0{,}0013 = 26{,}3591,$$
$$p' = 26{,}2597 + 125 \times 0{,}0013 = 26{,}4222.$$

Il n'y aura donc pas plus équilibre dans le vide que dans l'air. Mais la différence des poids étant en sens inverse, on conçoit qu'il doive y avoir une pression réduite pour laquelle l'équilibre ait lieu. Soit x le poids du centimètre cube d'air correspondant à cette pression réduite, on aura :

$$26{,}3591 - 27\,x = 26{,}4222 - 125\,x,$$

$$x = \frac{0{,}0631}{98} = 0{,}0006438.$$

Ainsi, la pression sous la machine doit être réduite au terme où 1 centimètre cube d'air, au lieu de peser $0^{gr},0013$, ne pèse plus que $0^{gr},0006438$. Or, cette pression réduite, f, est donnée par la proportion $760 : 0{,}0013 :: f : 0{,}0006438$, d'où :

$$f = \frac{760 \times 0{,}0006438}{0{,}0013} = 376^{mm},3.$$

Par conséquent l'équilibre aura lieu quand le manomètre de la machine pneumatique marquera $376^{mm},3$.

Détermination du volume d'un corps plongé dans l'air d'après la perte qu'il éprouve, perte qu'il éprouverait si l'air changeait de température et de pression. — Un corps perd $6^{gr},327$ de son poids par le fait de son immersion dans l'air à zéro et à $0^{m},760$. Quel est le volume du corps, et quelle est la perte de poids qu'il éprouverait si l'air était à $+15°$ et à $1^{m},250$? On négligera la dilatation des corps.

Soit v le volume du corps exprimé en décimètres cubes, et représentons par a la perte de poids qu'il éprouverait dans l'air à $+15°$ et à $1^{m},250$, on a, pour la perte de poids à zéro et à $0^{m},760$,

$$v \times 1^{gr},3 = 6^{gr},327\,;$$

d'où l'on tire :

$$v = \frac{6{,}327}{1{,}3} = 4^{dc},8669.$$

D'un autre côté, un décimètre cube d'air à + 15° et à 1m,250 pèse, au lieu de 1gr,3,

$$1^{gr},3 \times \frac{1,250}{0,760} \times \frac{1}{1+0,00367 \times 15} = 2^{gr},026.$$

Le volume du corps étant supposé invariable, le volume d'air déplacé à + 15° est encore 4dc,8669; seulement la densité de cet air ayant changé et étant devenue 0,002026 au lieu de 0,0013, on a, pour le poids de l'air déplacé, en décimètres cubes, ou, ce qui est la même chose, pour la perte de poids,

$$a = 4^{dc},8669 \times 2,026 = 9^{gr},860.$$

Ainsi le volume du corps est 4dc,8669, et la perte de poids qu'il éprouve dans l'air à + 150° et à 1m,250 est 9gr,860.

7° Dilatations.

Mesure du coefficient de dilatation linéaire d'un corps. — Une barre métallique a 15 mètres de longueur à + 25° et 14m,175 à 8°,5. On demande quel est le coefficient de dilatation linéaire du métal ?

Soit x ce coefficient. La longueur de la barre à zéro se rouve représentée par $\frac{15}{1+25x}$ dans le premier cas, et par $\frac{14,175}{1+8,5x}$ dans le second. Comme cette longueur à zéro est nécessairement la même dans les deux cas, on peut poser :

$$\frac{15}{1+25x} = \frac{14,175}{1+8,5x};$$

on en déduit :

$$x\ 226,875 = 0,825,$$

et par suite :

$$x = \frac{0,825}{226,875} = 0,003636.$$

Ainsi, le coefficient de dilatation linéaire du métal qui constitue la barre est 0,003636.

Coefficient linéaire comparé de deux solides. — Une barre de 3 mètres de longueur formée par un métal dont le coefficient de dilatation linéaire est 0,001326 se dilate autant qu'une barre d'un autre métal dont la longueur est 5 mètres. Quel est le coefficient de dilatation linéaire de cette seconde barre ?

Représentons par x le coefficient de dilatation linéaire de la seconde barre, il faut que l'on ait :

$$3 \times 0{,}001326 = 5x,$$

équation d'où l'on tire :

$$x = 3 \times \frac{0{,}001326}{5} = 0{,}0007956.$$

Le coefficient de dilatation linéaire de la seconde barre sera donc 0,0007956.

Application de la dilatation linéaire à la détermination de la température des fourneaux. — Une barre de métal ayant à zéro une longueur de 1m,28 est placée dans un four dont on veut déterminer la température. Le coefficient de dilatation du métal est 0,000017. On constate que la longueur de la barre est devenue 1m,2915. Quelle est la température à laquelle elle a été soumise ?

Représentons par l la longueur à zéro, par l' la longueur à t, et par k le coefficient de dilatation linéaire. On a, d'après la formule des dilatations,

$$l + lkt = l';$$

d'où l'on tire :

$$t = \frac{l' - l}{lk}.$$

En remplaçant les lettres du second membre de l'équation par les chiffres qui leur correspondent, on a :

$$t = \frac{129{,}15 - 128}{128 \times 0{,}000017} = 528^{\circ}{,}49.$$

Ainsi la température du four, estimée d'après l'allongement de la barre, est 528°,49.

Allongement éprouvé par un très-long fil de fer sous l'influence d'une modification dans la température. — On demande quel est l'allongement qu'éprouve un fil de fer de 170 kilomètres de longueur, lorsque sa température passe de — 15° à + 30° ? Le coefficient de dilatation du fer est 0,0000122.

Si le fil de fer dont il s'agit a une longueur de 170000 mètres à — 15°, l'accroissement de longueur qu'il éprouvera en passant de — 15° à + 30° sera, d'après la formule ordinaire,

$$170000 \times 45 \times 0{,}0000122 = 93^{m}{,}33.$$

Ainsi, un fil de fer de 170 kilomètres s'allonge de 93m,33 lorsqu'il franchit un intervalle de température de 45 degrés.

C'est là une considération qu'il ne faut pas perdre de vue dans la construction des grosses bobines électrodynamiques, dans lesquelles le fil induit atteint quelquefois une longueur de 150 à 200 kilomètres. Il est vrai que les

variations de température qu'elles subissent ne sont pas comprises ordinairement dans des limites aussi étendues que celles que comporte l'énoncé. Mais il n'est pas rare que ces variations comprennent une étendue de 20 à 25 degrés.

Longueurs comparées de deux barres métalliques à des températures différentes. — Le coefficient de dilatation linéaire du cuivre est 0,00001712; celui du platine est 0,000008569. On demande quelle différence il y aura à la température de 100° entre la longueur de deux barres, l'une de cuivre, l'autre de platine, qui a + 20° ont chacune 3 mètres de longueur ?

La longueur du cuivre à + 100° est représentée par :

$$3^m \times \frac{1 + 0,00001712 \times 100}{1 + 0,00001712 \times 20} = 3^m,004107.$$

La longueur du platine à + 100° est représentée par :

$$3^m \times \frac{1 + 0,00000857 \times 100}{1 + 0,00000857 \times 20} = 3^m,002055.$$

La différence entre les deux longueurs est donc :

$$3,004107 - 3,002055 = 0,002052.$$

Volume que possède un même corps solide à diverses températures. — 1 kilogramme d'un corps solide occupe le volume de 1000 centimètres cubes à la température de + 15°,4. On demande le volume à zéro et à + 24°,7 ? Le coefficient de la dilatation du corps est 0,000117.

Le volume à zéro est évidemment donné par la formule :

$$\frac{1000^{cc}}{1 + 0,000117 \times 15,4} = 998^{cc},203;$$

et le volume à + 24°,7 devient alors :

$$998^{cc},203\ (1 + 0,000117 \times 24,7) = 1001^{cc},088.$$

Mesure du coefficient cubique d'un corps d'après son volume à deux températures différentes. — Le volume d'un corps est à zéro de 2354 centimètres cubes et à 30°,45 de 2643 centimètres cubes. Quel est le coefficient de dilatation de ce corps ?

Soit x ce coefficient, on a :

$$2354^{cc}\ (1 + 30,45\ x) = 2643^{cc}.$$

On en déduit :

$$x = \frac{289}{71679,31} = 0,004031.$$

Le coefficient de dilatation du corps est donc 0,004031.

Volume intérieur d'une ampoule de verre à zéro d'après le volume qu'elle occupe à une autre température. — Quel est à zéro le volume intérieur d'une ampoule de verre qui, à 25°, est exactement remplie par 53 grammes de mercure ?

A + 25°, la densité du mercure n'est pas la même qu'à zéro. Elle est :

$$\frac{13,59}{1 + 0,00018 \times 25} = 13,529.$$

Dès lors, le volume occupé par 53 grammes de mercure à cette température est :

$$\frac{53}{13,529} = 3^{cc},9175.$$

Telle est aussi la capacité du vase à + 25°; mais la capacité demandée étant celle qui correspond à zéro, on l'obtient en posant :

$$x = \frac{3,9175}{1 + 0,0000258 \times 25} = 3^{cc},915.$$

Le volume intérieur de l'ampoule de verre, calculé pour la température zéro, est donc $3^{cc},915$.

Coefficient du platine déduit de la perte de poids qu'il éprouve dans le mercure. — Une masse de platine est en équilibre dans l'air ; on la fait plonger dans le mercure, et la perte de poids qui est de 135 grammes à zéro, n'est plus que $134^{gr},38$ quand la température s'élève à + 30°. Le coefficient de dilatation du mercure est 0,00018 ; quel est celui du platine ?

La perte de poids étant de 135 grammes à zéro, cela veut dire qu'à cette température le volume de mercure déplacé est $\frac{135}{13,596} = 9^{cc},929$. Le platine a donc lui-même un volume $V = 9^{cc},929$ à la température zéro.

Quand la température s'est élevée à + 30°, la densité du mercure est devenue $\frac{13,596}{1 + 0,00018 \times 30} = 13,523$. Et puisque la perte de poids n'est plus, d'après l'énoncé, que 134,38, c'est que le volume du mercure déplacé dans ce nouveau cas est $\frac{134,38}{13,523} = 9,937$. La masse de platine portée à 30° a donc un volume $V' = 9^{cc},937$.

Pour connaître le coefficient de dilatation du platine, il suffit de poser $V(1 + xt) = V'$, ce qui donne en passant aux nombres :

$$9^{cc},929\,(1 + 30\,x) = 9^{cc},937.$$

On en déduit pour la valeur de x :

$$x = \frac{0,008}{297,780} = 0,0000268.$$

Ainsi le coefficient de dilatation du platine, calculé d'après les données du problème, est 0,0000268.

Longueur à zéro de deux barres métalliques, quand on connaît la somme de leurs longueurs à une autre température. — On a deux barres métalliques, l'une de platine, l'autre de cuivre. Le coefficient de dilatation linéaire de la première est 0,00000857 ; celui de la seconde est 0,00001712. En les mettant bout à bout à la température zéro, elles occupent une longueur totale de 3 mètres ; et lorsqu'elles sont bout à bout à $+100^\circ$, la longueur totale est $3^m,0035$. On demande quelle est à zéro la longueur de chacune des barres ?

Soit x la longueur de la barre de cuivre à zéro, celle de la barre de platine même température est $3 - x$. On peut alors poser pour $t^\circ = 100^\circ$:

$$x\,(1 + 0,001712) + (3 - x)\,(1 + 0,000857) = 3,0035.$$

On en déduit :

$$x\;0,000855 = 0,000929\,;$$

et par suite :

$$x = \frac{0,000929}{0,000855} = 1^m,086.$$

Ainsi à zéro, le cuivre occupe une longueur de $1^m,086$, et par conséquent le platine occupe la longueur complémentaire, c'est-à-dire $1^m,914$.

Moyen de corriger l'indication fournie par une règle de platine graduée à zéro. — Une règle de platine, servant d'étalon pour mesurer les longueurs, a été graduée pour la température zéro. Elle indique, pour la température de 20°, une longueur de $1^m,233$, laquelle est nécessairement inexacte. Quelle est la longueur corrigée ? Le coefficient de dilatation cubique du platine est 0,0000258.

Si le coefficient de dilatation cubique du platine est 0,0000258, le coefficient de dilatation linéaire est le tiers de ce nombre, c'est-à-dire 0,0000086.

D'un autre côté, la règle de platine ayant été graduée pour la température zéro, et l'observation se faisant à $+20^\circ$, les divisions de cette règle sont plus espacées qu'elles ne devraient être, et leur nombre est par suite trop petit pour la longueur que l'on mesure à cette température.

La longueur de la règle s'étant accrue dans le rapport de 1 à $1 + 20\,l$, le nombre des divisions est nécessairement diminué dans le même rapport ; en sorte que, pour faire la correction relative à la température, il faut poser, en représentant par x la longueur réelle :

$$x = 1^m,233\,(1 + 0,0000086 \times 20) = 1^m,233212.$$

On voit, d'après cela, que cette correction est fort peu de chose ; aussi la néglige-t-on dans les observations barométriques ordinaires.

Poids d'un cylindre de cuivre d'après le diamètre qu'il possède à 100°. — Quel est le poids d'un cylindre de cuivre qui à 100° a un diamètre de $0^m,1$ et une hauteur de $0^m,525$. La densité de cuivre à zéro est 8,8 ; son coefficient de dilatation cubique est 0,00005128.

Si la densité du cuivre à zéro est 8,8, la densité à 100° est :

$$\frac{8,8}{1,005128} = 8,7550.$$

D'un autre côté, le poids d'un cylindre étant représenté par $\pi r^2 hd$, celui du cylindre de cuivre ayant à 100° un rayon de 5 centimètres, une hauteur de $52^c,5$ et une densité de 8,755 est :

$$3,1416 \times 25 \times 52^c 5 \times 8,755 = 36099^{gr},92925.$$

Ainsi, le poids du cylindre de cuivre dans les conditions du problème est $36099^{gr},92925$.

Vase en verre contenant un poids p' de mercure à zéro, et ne contenant plus qu'un poids p à 120°. En déduire le coefficient de dilatation du verre. — Un réservoir en verre contient à 0°,55 grammes de mercure. A 120°, il n'en contient plus que 54 grammes. La densité du mercure à zéro est 13,598, et son coefficient de dilatation est 0,00018. Quel est le coefficient de dilatation du verre ?

Si à zéro la densité du mercure est égale à 13,598, elle sera représentée à 120° par

$$\frac{13,598}{1 + 0,00018 \times 120} = 13,3104.$$

On aura, d'après cela :

$$\text{Capacité du vase à zéro} \ldots\ldots \frac{55}{13,598} = 4,04471,$$

$$\text{Capacité du vase à } 120° \ldots\ldots \frac{54}{13,3104} = 4,05697 ;$$

et pour le coefficient K de la dilatation du verre :

$$K = \frac{v' - v}{vt} = \frac{4,05697 - 4,04471}{4,04471 \times 120} = 0,0000253.$$

On peut encore résoudre la question d'une autre manière, en établissant, par exemple, que le volume occupé par les 54 grammes de mercure à 120° est égal à la capacité que le vase possède à cette température de 120°. On a ainsi l'équation :

$$\frac{54}{13,3104} = \frac{55}{13,598}(1 + 120K).$$

On déduit successivement de cette équation :

$$4{,}05697 = 4{,}04471\,(1 + 120\,K),$$
$$4{,}05697 = 4{,}04471 + 485{,}3652\,K,$$
$$K = \frac{4{,}05697 - 4{,}04471}{485{,}3652} = 0{,}0000253.$$

Ainsi, par l'un comme par l'autre procédé, on arrive à reconnaître que le coefficient de dilatation du verre est 0,0000253.

Capacité que doit avoir à zéro un vase de verre pour être rempli exactement à t° par un poids donné de mercure. — Quelle est la capacité qu'un vase de verre doit avoir à la température de zéro, pour qu'à la température de 30° il se trouve exactement rempli par 3 kilogrammes de mercure? Le coefficient de dilatation cubique du mercure est 0,00018; celui du verre est 0,0000258. Le poids spécifique du mercure à zéro est 13,59.

Représentons par V la capacité du vase à zéro. Il est évident qu'à + 30° cette capacité devient V (1 + 0,0000258 × 30).

D'un autre côté, le mercure occupe à zéro un volume représenté par $\frac{P}{D} = \frac{3000}{13{,}59}$, et à 30° ce volume devient $\frac{3000}{13{,}59}\,(1 + 0{,}00018 \times 30)$.

Puisque, d'après l'énoncé, le vase doit être exactement rempli par le mercure à + 30°, il faut que l'on ait :

$$V\,(1 + 0{,}0000258 \times 30) = \frac{3000}{13{,}59}\,(1 + 0{,}00018 \times 30).$$

On déduit successivement de cette équation :

$$V\;1{,}000774 = 221{,}942553,$$
$$V = \frac{221{,}942553}{1{,}000774} = 221^{cc}{,}78.$$

Ainsi le vase doit avoir à zéro une capacité de 221cc,78.

Accroissement du volume que subit une masse métallique en passant de t à t'. Déterminer le poids p qui correspond à cet accroissement. — Une masse métallique occupe à 10°,5 un volume de 5752 centimètres cubes. Le métal dont elle est formée a une densité de 8,24 à zéro et un coefficient de dilatation linéaire égal à 0,00055. La température s'étant élevée à 24°,6, la masse métallique s'est dilatée : on enlève tout ce qui excède le volume primitif, et l'on demande quel est le poids de la partie retranchée?

Le coefficient de dilatation linéaire étant 0,00055, le coefficient de dilatation cubique est 0,00165. Si donc le volume de la masse métallique est 5752 pour la température de + 10°,5, ce même volume, pour la température de 24°,6 deviendra

$$5752 \times \frac{(1 + 0{,}00165 \times 24°{,}6)}{(1 + 0{,}00165 \times 10°{,}5)} = 5883{,}54.$$

La différence entre le volume à $+ 24^\circ,6$ et le volume à $+ 10^\circ$ étant ainsi 5883,54 — 5752 = 131,54, il est évident que $131^{cc},54$ représentent le volume de la partie retranchée.

Il suffit, dès lors, pour avoir le poids p de cette partie retranchée, d'avoir recours à la formule ordinaire $p = vd$, mais en observant qu'il s'agit ici de la densité à $+ 24^\circ,6$ et par conséquent de :

$$8,24 \times \frac{1}{1 + 0,00165 \times 24^\circ,6} = 7,9185.$$

On a alors :

$$p = 131,54 \times 7,9185 = 1041^{gr},60.$$

Capacité d'un vase à zéro déduite du poids de mercure qu'il renferme à une autre température. — Un vase de verre est rempli exactement à la température de 30° par un poids de mercure égal à 6000 grammes. On demande quelle est la capacité du vase à zéro ?

Cherchons d'abord la capacité à 30°. Elle est évidemment représentée par le volume V du mercure qui remplit le vase à cette température. Or le poids de ce mercure est 6000 grammes, et sa densité à 30° est $\frac{13,59}{1 + 0,00018 \times 30} = 13,517$; on peut donc écrire :

$$V = \frac{6000}{13,517} = 443^{cc},885.$$

Pour connaître maintenant la capacité x du vase à zéro, il n'y a plus qu'à diviser le chiffre $443^{cc},885$, qui représente la capacité à 30°, par le binome de dilatation $1 + Kt$.

On a ainsi :

$$x = \frac{443^{cc},885}{1 + 0,0000258 \times 30} = 443^{cc},541.$$

Ainsi, la capacité du vase à zéro est représentée par le chiffre $443^{cc},541$.

Poids de mercure qui, à 100°, *sort d'un vase de verre rempli à zéro.* — Un ballon de verre, complétement rempli de mercure à zéro, en contient exactement 3000 grammes ; on le chauffe à 100°, et on demande quel est le poids de mercure qui en sort ? Le coefficient de dilatation cubique du verre est 0,0000258 ; celui du mercure, 0,00018 ; le poids spécifique du mercure à zéro est 13,6.

La capacité du vase à zéro et, par suite, le volume du mercure à la même température est :

$$\frac{3000}{13,6} = 220^{cc},588.$$

A $+ 100^\circ$ la capacité du vase devient $220,588\ (1 + 0,00258) = 221^{cc},157$; à $+ 100^\circ$ le volume du mercure devient $220,588\ (1 + 0,018) = 224^{cc},558$.

La différence $224^{cc},558 - 221^{cc},157 = 3^{cc},401$ exprime donc le volume de mercure à $+100°$ qui sort du vase quand la température est portée à 100°.

Or, le poids de ce mercure est $3^{cc},401 \times d$, d' représentant la densité du mercure à $+100°$, laquelle est dans le cas actuel :

$$\frac{13,6}{1+0,018} = 13,3595.$$

On a donc :

$$p = 3^{cc},401 \times 13,3595 = 45^{cc},44.$$

Vase de verre rempli à zéro de mercure et de fer. Poids de mercure qui doit sortir à 100°. — Un vase de verre contient, à zéro, 100 grammes de fer et 120 grammes de mercure qui le remplissent complétement. On chauffe à 100° et on demande quel est le poids du mercure qui doit sortir du vase ?

La densité du fer est 7,8 ; celle du mercure 13,59. Les coefficients de dilatation cubique sont :

Pour le fer	0,0000354,
Pour le mercure.	0,00018,
Pour le verre.	0,0000258.

Le volume qu'occupe le fer porté à la température de $+100°$ est :

$$\frac{100}{7,8}(1+0,00354) = 12^{cc},866.$$

Le volume qu'occupe le mercure porté à la température de $+100°$ est :

$$\frac{120}{13,59}(1+0,018) = 8^{cc},989.$$

Le volume occupé par les deux métaux portés à $+100°$ est donc :

$$12,866 + 8,989 = 21^{cc},855.$$

D'un autre côté, la capacité du vase qui à zéro était : $\frac{100}{7,8}+\frac{120}{13,59}$, est devenue, à la température de $+100°$:

$$\left(\frac{100}{7,8}+\frac{120}{13,59}\right)(1+0,00258) = 21^{cc},706.$$

Il suit de là qu'à $+100°$ le volume des deux métaux est $21^{cc},855$ et que la capacité du vase n'est que de $21^{cc},706$. La différence entre ces deux nombres, soit $0^{cc},149$, exprime donc le volume de mercure qui sortira du vase.

Quant au poids p de ce mercure, il est égal, comme toujours, au produit du volume par la densité. Mais comme ici le mercure est à 100°, sa densité est :

$$\frac{13,59}{1,018} = 13,349.$$

On a alors :

$$p = 0^{cc},149 \times 13,349 = 1^{gr},989.$$

Ainsi, quand la température a été portée à + 100°, il a dû sortir du vase un poids de mercure égal à 1gr,989.

Température à laquelle il faut porter une ampoule remplie de mercure à + 10° pour qu'il en sorte un poids déterminé de liquide. — Une enveloppe de verre renferme 625 grammes de mercure à + 10°. A quelle température doit-on l'élever pour qu'il en sorte 4 grammes de mercure ? Le coefficient de la dilatation cubique du verre est 0,000026 ; celui du mercure est 0,00018 ; la densité du mercure est 13,6.

La densité du mercure à + 10° est $\frac{13,6}{1,0018} = 13,575$; par suite, le volume qu'occupent à + 10° les 625 grammes de mercure est $\frac{625}{13,575} = 46^{cc},0405$, et ce chiffre représente également la capacité du vase à + 10°. Dès lors cette capacité, calculée pour la température de zéro, devient :

$$V = \frac{46^{cc},0405}{1 + 0,000026 \times 10} = 46^{cc},0285.$$

Pour connaître la température t à laquelle la quantité de mercure sortie sera égale à 4 grammes, il faudra que l'on pose l'équation :

$$V\,(1 + 0,00018\,t) - V\,(1 + 0,000026\,t) = \frac{4\,(1 + 0,00018\,t)}{13,6}.$$

On tire successivement de cette équation :

$$(0,112744 - 0,016279 - 0,00072)\,t = 4,$$
$$0,095745 \times t = 4,$$
$$t = \frac{4}{0,095745} = 41^{\circ},77.$$

Ainsi, c'est à 41°,77 qu'il faudra porter la température du vase pour que la quantité pondérable de mercure sorti soit égale à 4 grammes.

Application de la dilatation absolue du mercure à la mesure du coefficient de dilatation du verre. — Un réservoir de verre contient 138gr,473 de mercure à zéro; à 150° il n'en contient plus que 135gr,375. On demande quel est le coefficient de dilatation de ce réservoir?

Remarquons d'abord que la densité du mercure, si elle est de 13,596 à zéro, est représentée à 150° par $\frac{13,596}{1+0,00018\times 150} = 13,23855$.

D'un autre côté, la capacité du vase à zéro et à 150° est donnée par le volume du mercure qui le remplit à ces deux températures, c'est-à-dire, dans le premier cas, par

$$\frac{138,473}{13,596} = 10^{cc},1855,$$

et dans le second par

$$\frac{135,375}{13,2385} = 10^{cc},2258.$$

On peut donc poser, d'après la loi des dilatations,

$$10^{cc},1855\,(1+150\ \mathrm{K}) = 10,2258.$$

On tire de cette équation :

$$\mathrm{K} = \frac{0,0403}{1527,8250} = 0,0000263.$$

Ainsi, d'après l'énoncé du problème, le coefficient de dilatation du verre qui constitue le réservoir thermométrique serait 0,0000263.

Dilatation apparente du mercure. Tube de verre rempli de mercure à zéro. Température à laquelle il a été soumis quand il en est sorti un poids déterminé de mercure. — Un tube de verre contenant 332 grammes de mercure qui le remplissent à zéro est porté dans un bain d'huile où il s'échauffe graduellement. Une disposition particulière permet de recueillir le mercure qui s'en échappe par l'effet de la dilatation. Quand l'équilibre est établi, on pèse le mercure sorti, et on trouve que son poids est de 12 grammes. Quel est, d'après cela, la température du tube? La dilatation apparente du mercure dans le verre a pour coefficient $\frac{1}{6480} = 0,000154$.

Pour résoudre cette question, supposons que le tube dont il s'agit ait une capacité telle que le mercure qui le remplit à zéro occupe 6480 centimètres cubes.

Il est bien évident que pour 1 degré d'élévation de température, il sortira 1 centimètre cube de mercure et que pour t degrés, il sortira t centimètres cubes. D'après cela, à quelque degré qu'on élève la température du tube, il y aura toujours entre le poids p de mercure sorti et le poids $P-p$ du mercure resté, le même rapport qu'entre t et 6480, de sorte qu'on pourra toujours poser :

$$\frac{p}{P-p}=\frac{t}{6480}.$$

D'après cela, si le tube contient 332 grammes de mercure à zéro, et s'il n'en contient plus que 332 — 12 = 320 grammes à la température t du bain d'huile, c'est que cette température t satisfait à l'équation fondamentale :

$$\frac{12}{332-12}=\frac{t}{6480}.$$

Il devient alors facile de déterminer cette température, car on a :

$$t=\frac{12\times 6480}{332-12}=243^\circ.$$

Ainsi, c'est à 243° qu'il faut que soit portée la température du tube pour que le poids du mercure sorti soit égal à 12 grammes.

Poids de mercure et de platine qu'il faut introduire dans un vase en fer pour que la dilatation apparente soit nulle. — Quel est le rapport des poids p et p' de mercure et de platine qu'il faut introduire à zéro dans un vase de fer pour que, dans ce vase, la dilatation apparente soit nulle ? Le coefficient de dilatation cubique du mercure est 0,0001815 ; celui du platine égale 0,0000257 ; celui du fer égale 0,0000366.

Le volume du mercure à zéro est représenté par $\frac{p}{13,6}$, et celui du platine également à zéro par $\frac{p'}{21}$. Dès lors, la capacité du vase de fer qui correspond à ces deux volumes est représentée par $\frac{p}{13,6}+\frac{p'}{21}$.

Si la température s'élève à + 1°, alors le volume du mercure devient $\frac{p}{13,6}$ (1 + 0,0001815) ; celui du platine devient $\frac{p'}{21}$ (1 + 0,0000257), et la capacité du vase de fer devient à la même température $\left(\frac{p}{13,6}+\frac{p'}{21}\right)$ (1 + 0,0000366).

Pour que le volume apparent reste le même, il faut que la dilatation du contenant soit égale à la dilatation du contenu.

Il faut, par conséquent, que l'on ait :

$$\frac{p}{13,6} \times 1,0001815 + \frac{p'}{21} \times 1,0000257 = \left(\frac{p}{13,6} + \frac{p'}{21}\right) \times 1,0000366.$$

On déduit de cette égalité :

$$\frac{p}{p'} = \frac{13,6 \times 0,0000109}{21 \times 0,0001449} = 0,0487.$$

Ainsi, le rapport $\frac{p}{p'} = 0,0487$; ce qui veut dire que le poids du platine, étant représenté par 100 grammes, celui du mercure doit l'être par $4^{gr},87$.

Poids correspondant à un volume donné de mercure à 25°. Longueur que le métal occupe dans un tube cylindrique d'un diamètre connu. — Quel poids de mercure à + 25° faut-il mettre dans un tube qu'on veut graduer pour que ce poids occupe un volume de 100 centimètres cubes? Quelle longueur ces 100 centimètres cubes occuperont-ils dans ce tube, en supposant que celui-ci soit cylindrique, et que son diamètre soit de 4 centimètres? La densité du mercure à zéro est 13,6 et son coefficient de dilatation absolue 0,00018.

La densité du mercure à zéro étant 13,6 devient à + 25° égale à :

$$\frac{13,6}{1 + 0,00018 \times 25} = 13,539.$$

D'un autre côté, le volume d'un corps n'étant autre chose que le rapport qui existe entre son poids et sa densité, on aura le poids p de mercure correspondant à 100 centimètres cubes, en posant :

$$\frac{p}{13,539} = 100^{cc};$$

d'où,

$$p = 1353^{gr},9.$$

Pour connaître la longueur occupée dans le tube par les 100 centimètres cubes de mercure, il faudra poser, conformément à la formule des cylindres,

$$\pi r^2 l = 100^{cc};$$

l étant seule inconnue, on en déduira :

$$l = \frac{100}{12,5664} = 7^c,957.$$

Ainsi, le poids de mercure à 25° qu'il faudra introduire dans le tube pour avoir 100 centimètres cubes sera $1353^{gr},9$, et la longueur du tube qui devra être occupée par ces 100 centimètres cubes de mercure à 25° sera $7^c,957$.

Poids d'un volume déterminé de mercure, en tenant compte de sa dilatation et de celle du vase gradué qui le renferme. — Dans un vase de verre gradué pour la température de zéro, on mesure 100 centimètres cubes de mercure à + 20°. On demande quel est le poids exact de ce métal, en tenant compte de la dilatation du mercure et de celle du verre? La densité du mercure à zéro est 13,59; son coefficient de dilatation absolue est 0,00018. Le coefficient de dilatation cubique du verre est 0,0000258.

Si la mesure s'effectuait à zéro, le poids du mercure serait très-exactement $13,59 \times 100 = 1359^{gr}$; mais elle s'effectue à + 20°, et il en résulte deux modifications essentielles :

D'une part, la capacité du vase s'est accrue dans le rapport de 1 à $1 + kt$; en sorte que le trait de jauge, au lieu de mesurer 100 centimètres cubes, mesure $100\,(1 + 0,0000258 \times 20) = 100^{cc},0516$.

D'autre part, la densité du mercure a diminué dans le rapport de $1 + Dt$ à 1; en sorte qu'au lieu d'être 13,59 comme à zéro, elle est en réalité

$$\frac{13,59}{1 + 0,00018 \times 20} = 13,54125.$$

Or, le poids d'un corps étant le produit de son volume par sa densité, le poids p du mercure mesuré à la température de + 20° est donné par la formule

$$p = 100^{cc},0516 \times 13,54125 = 1354^{gr},82.$$

Dilatation apparente du mercure dans le verre. Correction relative à la partie d'un thermomètre qui ne plonge pas dans le bain dont il donne la température. — Un thermomètre est plongé jusqu'au 20e degré de son échelle dans un liquide chaud; le mercure s'élève dans la tige jusqu'au 130° degré. Cette indication ne donnant pas la température exacte, puisque la portion de la colonne mercurielle comprise entre les divisions 20° et 130° n'est pas plongée dans le bain, on demande de calculer la correction qu'elle devra subir, en supposant que la température de la portion extérieure de la colonne mercurielle soit égale à celle de l'atmosphère environnante, savoir 15° ? On prendra pour coefficient de dilatation apparente du mercure dans le verre le chiffre 0,000154.

Soit x la température réelle du bain, c'est-à-dire celle que marquerait le thermomètre si toute la tige y était plongée : x doit comprendre tout à la fois les 130 degrés que marque la tige dans sa position actuelle, et le nombre de degrés qui correspond à la dilatation apparente de la portion de la tige qui n'est pas plongée. Or, quelle est cette dilatation apparente? C'est celle qu'éprouvent 130° — 20° ou 110 divisions de mercure lorsque la température s'élève de 15° à x. On peut donc poser :

$$x = 130° + 110° \times 0,000154\,(x - 15°);$$

on en déduit successivement :

$$x = 130° + 0{,}01694\,(x - 15),$$
$$x - 0{,}01694\,x = 130° - 0{,}2541,$$
$$x\,0{,}98306 = 129{,}7459.$$

On en tire finalement :

$$x = \frac{129{,}74590}{0{,}98306} = 131{,}981.$$

Ainsi, la température du bain, corrigée comme le demande l'énoncé du problème, est 131°,981.

Coefficient de dilatation absolue de l'eau déduit du poids d'eau qui sort d'un vase rempli à zéro quand on le chauffe à 100°. — Un vase en verre contient 124 centimètres cubes d'eau pure qui le remplissent exactement à zéro; on le chauffe graduellement jusqu'à 100°, et il laisse échapper 6 centimètres cubes d'eau mesurée à zéro. Quel est, d'après cela, le coefficient moyen de la dilatation absolue de l'eau entre zéro et 100° ? La dilatation cubique du verre est 0,000026 pour chaque degré.

Si la quantité d'eau qui est sortie du vase entre 0° et 100° est 6 centimètres cubes mesurés à zéro, la dilatation apparente entre ces limites de température est représentée par $\frac{6}{124}$, et le coefficient moyen Δ, applicable à chaque degré de température, est $\frac{6}{12{,}100} = 0{,}0004838$.

La dilatation absolue D n'étant autre chose que la dilatation apparente Δ augmentée de la dilatation K du verre qui lui sert d'enveloppe, on peut poser :

$$D = \Delta + K = 0{,}0004838 + 0{,}0000260 = 0{,}0005098.$$

On peut encore résoudre la question d'une autre manière ; en considérant que le volume de l'eau à + 100° est égal au volume intérieur du vase augmenté de 6 centimètres cubes, on peut poser :

$$124\,(1 + 100\,D) = 124\,(1 + 0{,}0026) + 6.$$

On tire successivement de cette équation :

$$12400\,D = 6{,}3224,$$
$$D = \frac{6{,}3224}{12{,}400} = 0{,}0005098.$$

Ainsi, par l'une ou l'autre de ces deux méthodes, on arrive à reconnaître que, d'après le résultat de l'expérience, le coefficient moyen de dilatation absolue de l'eau entre 0° et 100° est 0,0005098.

8° Graduation des thermomètres.

A quelle température les thermomètres Fahrenheit et centigrade marquent-ils le même degré ?

Soit x ce degré. Il faut que l'on ait, d'après la relation établie entre les deux échelles thermométriques :

$$(x - 32) \times \frac{5}{9} = x;$$

on en déduit :

$$x - 32 = x\frac{9}{5} \quad \text{ou} \quad 5x - 160 = 9x,$$

et on tire finalement :

$$x = \frac{-160^\circ}{4} = -40^\circ.$$

C'est donc à la température de — 40° que les deux thermomètres marquent le même degré.

Conversion des degrés Fahrenheit en degrés centigrades. — A quels degrés de l'échelle centigrade correspondent les degrés + 240°, + 12° et — 8° de l'échelle de Fahrenheit ?

Chaque division de l'échelle centigrade équivaut à $\frac{9}{5}$ de division de l'échelle de Fahrenheit. Et comme cette dernière échelle comporte déjà 32 divisions avant le point de fusion de la glace, il faut commencer par retrancher ces 32 divisions, et opérer la conversion du chiffre restant] en le multipliant par $\frac{5}{9}$.

D'après cela, le degré Fahrenheit + 240° correspond à :

$$(240 - 32) \times \frac{5}{9} = +115^\circ{,}55.$$

Lorsque le degré Fahrenheit est inférieur à 32°, ce qui indique que la température est au-dessous de la glace fondante, on établit la différence entre 32° et le degré dont il s'agit, et l'on multiplie cette différence par $\frac{5}{9}$. Le degré ainsi obtenu est affecté du signe —.

Ainsi, le degré Fahrenheit + 12° correspond, pour le thermomètre centigrade, à $(32 - 12) \times \frac{5}{9} = -11^\circ{,}11$.

De même, le degré Fahrenheit — 8° correspond à

$$(32^\circ + 8^\circ) \times \frac{5}{9} = -22^\circ,22.$$

Conversion des degrés centigrades en degrés Fahrenheit. — A quels degrés du thermomètre Fahrenheit correspondent les degrés + 108°, — 15°, et — 40° de l'échelle centigrade?

Chaque degré de l'échelle de Fahrenheit correspond à $\frac{5}{9}$ de degré de l'échelle centigrade. Mais le point de fusion de la glace correspond à + 32° au lieu de correspondre à zéro.

Donc, lorsque le degré centigrade c est au-dessus de la glace fondante, on l'exprime en degrés Fahrenheit f en posant $f = 32 + \left(c \times \frac{9}{5}\right)$; et lorsqu'il est au-dessous de la glace fondante, on l'exprime en posant :

$$f = 32 - \left(c \times \frac{9}{5}\right).$$

Le degré + 108° du thermomètre centigrade devient donc, quand on l'exprime en degrés du thermomètre Fahrenheit,

$$32^\circ + \left(108^\circ \times \frac{9}{5}\right) = 226^\circ,4.$$

Le degré — 15° du thermomètre centigrade devient :

$$32^\circ - \left(15 \times \frac{9}{5}\right) = + 5^\circ \text{ Fahrenheit.}$$

Enfin le degré — 40° du thermomètre centigrade devient :

$$32 - \left(40 \times \frac{9}{5}\right) = - 40^\circ \text{ Fahrenheit.}$$

Cette dernière température est celle pour laquelle il y a concordance entre les deux thermomètres.

Sensibilité comparée de deux thermomètres différant à la fois par le diamètre du réservoir et par celui de la tige. Rapport des longueurs correspondant à un degré dans les deux thermomètres. — On a deux thermomètres à mercure construits avec le même verre. L'un a une boule dont le diamètre intérieur est $0^m,0075$ et un tube dont le diamètre intérieur est $0^m,0025$; l'autre a une boule de $0^m,0062$ de diamètre intérieur et un tube de $0^m,0015$ de diamètre intérieur. On demande quel est le rapport de longueur d'un degré du premier thermomètre à un degré du second?

Pour résoudre cette question, supposons un troisième thermomètre ayant la même boule que le premier et le même tube que le second. En appelant A, B, C les trois thermomètres; D, d les deux diamètres des boules; T, t, les deux diamètres des tubes; l, l', l'', les trois longueurs correspondant à un degré dans les thermomètres A, B, C, on aura :

1° En comparant les deux thermomètres A et C :

$$l : l'' :: D^3 : d^3; \quad \text{d'où} \quad ld^3 = l'' D^3;$$

2° En comparant les deux thermomètres B et C :

$$l' : l'' :: T^2 : t^2; \quad \text{d'où} \quad l't^2 = l'' T^2.$$

Si l'on divise les deux équations membre à membre, l'' disparaît, et l'on a :

$$\frac{ld^3}{l't^2} = \frac{D^3}{T^2}; \quad \text{ou} \quad \frac{l}{l'} = \frac{D^3 t^2}{T^2 d^3}.$$

Pour avoir le rapport $\frac{l}{l'}$, il ne reste plus qu'à mettre à la place de D, d, T et t les valeurs exprimées en millimètres qui leur correspondent. On a ainsi :

$$\frac{l}{l'} = \frac{421,875 \times 2,25}{6,25 \times 238,328} = \frac{949,219}{1489,550} = 0,63.$$

Le rapport $\frac{l}{l'}$ étant égal à 0,63, si l'on représente par 1 la longueur l d'un degré dans le thermomètre A, la longueur l' d'un degré dans le thermomètre B sera représentée par $l' = \frac{1}{0,63} = 1,58$.

Division d'un tube sur sa tige. Application de la machine à diviser. — Un tube de verre long de 308 millimètres doit être divisé en 200 parties égales. On se sert, pour cet usage, d'une machine à diviser dont le pas de vis est égal à $0^{mm},75$ et dont la tête de vis est divisée en 360 parties. On demande quel est le nombre de tours et la fraction de tour dont il faut faire avancer la vis pour chaque division ?

Il est évident, d'après cet énoncé, que chaque division doit être égale à

$$\frac{308^{mm}}{200} = 1^{mm},54.$$

Et comme la tête de vis qui porte 360° ne fait avancer le chariot de la machine à diviser que de $0^{mm},75$ pour une révolution complète, si l'on représente par x le nombre de degrés nécessaire pour faire avancer le chariot de $1^{mm},54$, on pourra poser la proportion :

$$360° : 0^{mm},75 :: x : 1^{mm},54,$$

$$x = \frac{360 \times 1,54}{0,75} = 739°,2.$$

Il faudra donc que la tête de vis marche de 739°,2; et il est visible que ces 739°,2 correspondent pour la tête de vis à 2 tours 19^{div},2.

Relation à donner entre la capacité du réservoir et celle de la tige pour avoir des degrés d'une certaine étendue. — Un tube capillaire étant divisé en 180 parties d'égale capacité, on trouve qu'une colonne de mercure occupant 25 de ces divisions pèse 1^{gr},2 à zéro. Cela posé, voulant faire de ce tube un thermomètre, on demande le rayon intérieur du réservoir sphérique qu'on doit lui souder pour que les 180 divisions comprennent 150 degrés centigrades.

D'après l'énoncé du problème, $\frac{1,2.}{13,596}$ représente le volume occupé par 25 divisions du tube, et il s'ensuit que le volume occupé par les 180 divisions est :

$$\frac{1,2.}{13,596} \times \frac{180}{25} = 0^{\text{cc}},63548.$$

Représentons, d'un autre côté, par x le volume que doit avoir la boule pour satisfaire aux conditions précitées. Il faudra que l'on ait :

$$x : x + 0,63548 :: 1 : 1 + 150\,\Delta :: 1 : 1,0231\ ;$$

on en déduit $x\,(1,0231 - 1) = 0,63548$, et par suite :

$$x = \frac{0,63548}{0,0231} = 27^{\text{cc}},51.$$

Telle doit être la capacité du réservoir thermométrique ; et puisque le réservoir est sphérique, on peut poser :

$$\frac{4}{3}\,\pi\, r^3 = 27^{\text{cc}},51\ ; \quad \text{d'où} \quad r^3 = \frac{27,51}{4,1888} = 6^{\text{cc}},5675,$$

et par suite comme équation finale :

$$r = \overset{+}{\sqrt[3]{6,567513}} = 1^{\text{cc}},87.$$

Ainsi, la boule sphérique du thermomètre devra avoir pour rayon :

$$r = 1^{\text{cc}},87.$$

Calcul de la capacité du réservoir d'un thermomètre; calcul de la capacité de chaque division de la tige; calcul du rayon du tube thermométrique. — Un thermomètre pèse 15 grammes quand il est vide ; 45 grammes lorsqu'à zéro il est rempli de mercure jusqu'à la naissance de la tige, et 46 grammes lorsque, toujours à zéro, il est rempli de mercure jusqu'à 0^{m},1 au-dessus de la naissance de la tige. Cette tige est divisée en millimètres linéaires.

On demande : 1° la capacité du réservoir ; 2° la capacité de chaque division de la tige ; 3° le rayon du tube thermométrique.

1° Le réservoir contenant 30 grammes de mercure à zéro et la densité du mercure à zéro étant 13,59, sa capacité est évidemment $\frac{30}{13,59} = 2^{cc},207$.

2° Le tube thermométrique contenant 1 gramme de mercure à zéro sur une longueur de $0^m,1$, et cette longueur correspondant, d'après l'énoncé du problème à 100 divisions, la capacité de chacune de ces divisions est :

$$\frac{1}{13,59 \times 100} = 0^{gr},0007358.$$

3° Quant au rayon du tube thermométrique, puisque sur une longueur de 10 centimètres, ce tube contient 1 gramme de mercure à zéro, c'est que sa capacité, pour la même longueur, est :

$$\frac{1}{13,59} = 0^{cc},07358.$$

On peut poser dès lors :

$$\pi \ 1 \ p \ r^2 h = 0^{cc},07358,$$

et on en déduit :

$$r = \sqrt{\frac{0,07358}{3,14 \times 10}} = 0^c,04839.$$

Ainsi le rayon intérieur du tube thermométrique est $0^c,04839$.

Dimensions comparées du réservoir et du tube d'un thermomètre. Étendue occupée par chaque degré. — Pour construire un thermomètre à mercure, on prend un réservoir sphérique de $0^m,01$ de diamètre, auquel on soude un tube cylindrique dont le diamètre intérieur est $0^{mm},1$. Le mercure remplit exactement la boule à zéro, et le coefficient de sa dilatation apparente dans le verre est 0,000148. Quelle est l'étendue que chaque degré occupera sur la tige ?

La capacité de la boule est :

$$\frac{4}{3} \pi r^3, \quad \text{c'est-à-dire,} \quad \frac{4}{3} \ 3,14 \times 0,125 = 0^{cc},5225.$$

Ce chiffre représente donc le volume que le mercure occupe à zéro. Quand la température s'élève de 1 degré, ce volume augmente de :

$$0,5225 \times 0,000148 = 0^{cc},0000773.$$

La question se réduit donc à savoir quelle est la hauteur du tube thermométrique qui correspond à ce volume. Or, le volume d'un cylindre étant $\pi r^2 h$, on peut poser l'égalité $\pi r^2 h = 0,0000773$; et comme, dans cette équation, tout est connu à l'exception de h, on peut en déduire :

$$h = \frac{0,0000773}{0,0000785} = 0^c,985.$$

Ainsi chaque degré de ce thermomètre occupera sur la tige une étendue de $0^c,985$.

Écartement des degrés d'un thermomètre, suivant la dilatabilité du liquide thermométrique. — Un thermomètre a été construit avec du mercure, et chaque degré inscrit sur la tige représente $\frac{1}{6480}$ de la capacité totale du réservoir jusqu'à zéro. Cela posé, on substitue au mercure un liquide dont le coefficient de dilatation est 0,0005, et on en introduit, d'ailleurs, une quantité telle que l'affleurement a lieu très-exactement à zéro, quand l'instrument est plongé dans la glace fondante. On demande à quelle division s'arrêtera le niveau, quand la température sera de $+ 20°$?

Puisque l'espace occupé par chaque degré est $\frac{1}{6480}$ de l'espace total occupé par le réservoir jusqu'à zéro, c'est que la dilatation apparente du mercure est représentée pour un degré par $\frac{1}{6480} = 0,000154$.

De même, si la dilatation absolue du second liquide est 0,0005 pour un degré, sa dilatation apparente doit être représentée par le même chiffre diminué de celui qui exprime le coefficient de dilatation du verre, c'est-à-dire par $0,0005 - 0,0000258 = 0,000474$.

Or, le volume des deux liquides étant le même à zéro, chacun d'eux, porté à la température de 20°, occupera sur la tige un nombre de divisions proportionnel au coefficient de sa dilatation apparente.

On pourra donc poser :

$$0,000154 : 20° :: 0,000474 : x;$$

d'où l'on tirera :

$$x = \frac{0,000474 \times 20}{0,000154} = 61°,5.$$

Ainsi, à la température de $+ 20°$, le thermomètre dont il s'agit marquera $+ 61° 5$.

9° Hauteur barométrique.

Pression en kilogrammes exercée sur une surface circulaire. — Quelle est la pression que subit une surface circulaire de $0^m,55$ de diamètre de la part de l'air, le baromètre marquant $0^m,729$?

Puisque le diamètre de la surface circulaire est $0^m,55$, le rayon du cercle est $27^c,5$. Or, la surface d'un cercle étant égale à πr^2, elle équivaut dans le cas actuel à $3,1416 \times 756,25 = 2379,1625$.

D'un autre côté, la hauteur du baromètre étant, d'après l'énoncé, de $0^m,729$,

la pression supportée par la surface circulaire dont il s'agit équivaut à celle d'une colonne cylindrique de mercure qui aurait pour section 2379,1625, pour hauteur $72^c,9$ et pour densité 13,59.

En représentant cette pression par P, on a :

$$P = 2379,1625 \times 72^c,9 \times 13,59 = 2357^{kil},062.$$

La pression supportée par la surface circulaire dans les conditions de ce problème est $2357^{kil},062$.

Correction barométrique relative à la température. — Deux hauteurs barométriques de $0^m,755$ ayant été obtenues, l'une à $-6°$, l'autre à $+15°$, quelles sont les hauteurs corrigées pour la température zéro ?

Soit $K = 0,00018$ le coefficient de dilatation du mercure, et représentons par H et H′ les deux pressions corrigées.

Dans le premier cas, où la température est $-6°$; la hauteur $0^m,755$ est évidemment trop faible. La densité du mercure s'étant accrue dans le rapport de 1 à $1 + Kt$, la hauteur de la colonne mercurielle a dû diminuer dans le rapport de 1 à $1 - Kt$. Il suffit donc, pour avoir la hauteur corrigée, de poser la relation :

$$H : 0,755 :: 1 : 1 - Kt.$$

$$H = \frac{0,755}{1 - 0,00018 \times 6} = 0^m,7558.$$

Dans le second cas, où la température est $+15°$, la hauteur 0,755 est évidemment trop grande. La densité du mercure ayant diminué dans le rapport de 1 à $1 - Kt$, la hauteur de la colonne mercurielle a dû augmenter dans le rapport de 1 à $1 + Kt$. Il suffit donc, pour avoir la hauteur corrigée, de poser la relation :

$$H' : 0,755 :: 1 : 1 + Kt,$$

$$H' = \frac{0,755}{1 + 0,00018 \times 15} = 0^m,7529.$$

Ainsi les hauteurs corrigées sont :

Pour la température $-6°$:

$$H = 755^{mm},8.$$

Pour la température $+15°$:

$$H' = 752^{mm},9.$$

Effort qu'il faut faire pour soulever une cloche pleine de mercure et renversée sur le mercure. — Une cloche pleine de mercure est renversée sur une cuvette contenant également du mercure. Cette cloche qui est cylindrique a pour rayon $0^m,05$ et pour hauteur $0^m,42$. On demande quelle force il faut employer pour soulever cette cloche, sachant que la pression atmosphérique actuelle est de $0^m,75$?

Soit F cette force. Elle est évidemment représentée par la différence entre la pression de haut en bas, qui est égale à $\pi r^2 \times 75 \times 13{,}6$, et la pression de bas en haut qui est égale à $\pi r^2 \times (75-42) \times 13{,}6$.

En effectuant le calcul on trouve que la pression de haut en bas est de $80^{kil},110$; la pression de bas en haut est de $35^{kil},248$.

On a d'après cela :

$$F = 80^{kil},110 - 35^{kil},248 = 44^{kil},862.$$

Ainsi l'effort qu'il faut faire pour soulever la cloche dans les conditions du problème est le même que celui qui serait nécessaire pour soulever un poids de $44^{kil},862$.

Baromètre contenant une quantité connue d'air. En déduire la pression extérieure. — Un tube barométrique, plongé dans une cuvette profonde, contient 15 centimètres cubes d'air à la pression extérieure. On le soulève de manière que le volume occupé par l'air devienne 25 centimètres cubes; et on remarque alors que la colonne mercurielle, qui était de niveau, s'élève dans le tube à une hauteur de 302 millimètres. Quelle est, d'après cela, la valeur de la pression extérieure H?

D'après la loi de Mariotte on a :

$$15 : 25 :: H - 302 : H;$$

d'où l'on tire :

$$15\,H = 25\,H - 7550$$

et finalement :

$$H = \frac{7550}{10} = 755.$$

Ainsi, dans les conditions indiquées par l'énoncé du problème, la valeur de la pression atmosphérique H est $0^m,755$.

Hauteur d'une montagne. — On a deux baromètres bien construits, et deux thermomètres qui sont eux-mêmes parfaitement comparables. On veut connaître la hauteur d'une montagne en faisant des observations comparatives et simultanées au sommet et au pied de cette montagne. Dans le premier cas on trouve $h = 70^c$ et $t = 12^o$; dans le second cas on trouve $H = 76^c$ et $T = 18^o$. Quelle est la hauteur de la montagne?

Soit D la distance verticale qui sépare les deux stations. La formule donnée par Babinet est :

$$D = 16000 \times \left(1 + \frac{2\,(T+t)}{1000}\right) \times \left(\frac{H-h}{H+h}\right).$$

Cette formule s'applique au cas actuel, puisque la petite différence $H - h$ correspond à une hauteur qui n'excède certainement pas 1000 mètres.

On a donc :

$$D = 16000 \times \left(1 + \frac{60}{1000}\right) \times \frac{6}{146} = 696^{m},98.$$

Ainsi la hauteur de la montagne, calculée d'après la formule de Babinet, est $696^{m},98$.

10° Volumes, densités des gaz.

Température à laquelle le volume d'une même masse de gaz se trouve triplé. — Jusqu'à quel degré faut-il élever la température d'une masse de gaz pour que, sous la même pression, son volume devienne triple de ce qu'il est à zéro ?

Représentons par 1 le volume du gaz à zéro, et par t la température cherchée ; pour que la condition du problème soit satisfaite, il faut qu'on ait la relation suivante :

$$1\,(1 + 0,00367 \times t) = 3.$$

On en déduit successivement :

$$1 + 0,00367\,t = 3.$$

$$0,00367\,t = 2.$$

et finalement :

$$t = \frac{2,00000}{0,00367} = 544^{\circ}\,95.$$

C'est donc à $544^{\circ},95$ qu'il faut échauffer une masse gazeuse prise à zéro pour que son volume soit triplé par le seul effet de la température.

Calcul du volume d'un gaz pour une température et pour une pression déterminées. — Un mètre cube d'air à la pression de $0^{m},75$ et à la température de $+ 14^{\circ}$ est soumis à une pression de 5 atmosphères, en même temps qu'il est refroidi à zéro. Quel est le volume exact que l'air occupera dans ces nouvelles conditions ?

Soit V ce volume. D'après la loi de Mariotte, comme d'après la loi des dilatations, on pourra poser :

$$V = 1000000^{cc} \times \frac{75}{76 \times 7} \times \frac{1}{1 + 0,00367 \times 14}.$$

En effectuant le calcul, on trouverait :

$$V = 134088^{cc},00.$$

Température à laquelle il faut porter une masse d'air pour lui donner un volume déterminé. — A quelle température faut-il chauffer 1 litre d'air pris à + 20° pour que son volume devienne $1^l,35$. On admet que la pression ne change pas pendant l'expérience.

Si l'air dont il s'agit occupe 1000^{cc} à + 20°, il occupe à zéro un volume V que l'on peut déduire de la formule $V(1 + 0{,}00367 \times 20) = 1000^{cc}$ on a ainsi :

$$V = \frac{1000}{1 + 0{,}00367 \times 20} = 931^{cc},61.$$

D'un autre côté, pour que le volume d'air, qui est $931^{cc},61$ à zéro devienne 1350, il faut que l'on ait :

$$931^{cc},61\,(1 + 0{,}00367 \times t) = 1350^{cc}.$$

On déduit de cette équation :

$$931^{cc},61 + 3{,}419\,t = 1350;$$

et finalement :

$$t^{\circ} = \frac{418,390}{3{,}419} = 122^{\circ},3.$$

Par conséquent, pour que le volume de l'air devienne 1350, il faudra que la température devienne 122°, 3.

A quelle température faut-il porter l'acide carbonique pour que, sous la même pression, il ait la même densité que l'air? — A quelle température faut-il chauffer l'acide carbonique, pour que 1 litre de ce gaz, sous la pression $0^m,770$, pèse $1^{gr},293$.

On sait que la densité de l'acide carbonique rapportée à celle de l'air est 1,52.

D'après l'énoncé de ce problème, il faut que l'on ait :

$$1{,}293 \times 1{,}52 \times \frac{77}{76} \times \frac{1}{1 + 0{,}00367 \times t} = 1{,}293,$$

ou, ce qui est la même chose en divisant les deux membres de l'équation par 1,293,

$$1{,}52 \times \frac{77}{76} \times \frac{1}{1 + 0{,}00367 \times t} = 1.$$

On en déduit successivement :

$$1{,}52 \times 77 = 76\,(1 + 0{,}00367 \times t),$$

$$41{,}04 = 0{,}27892\,t,$$

et finalement :

$$t = \frac{41{,}04000}{0{,}27892} = 147^{\circ},14.$$

Ainsi l'acide carbonique étant à la pression 770^{mm}, il faudra porter sa température à 147°,14 pour qu'il ait la même densité que l'air à zéro et à 760^{mm}.

Changement de pression déterminé par un changement de température dans le volume d'un gaz. — Dans un ballon de verre ayant à zéro une capacité de 250 centimètres cubes on introduit une certaine quantité d'air sec, capable d'occuper 25 centimètres cubes à zéro et à 760^{mm}. On ferme ensuite le ballon et on chauffe à 100°. On demande quelle est alors la pression intérieure?

Appelons V = 25 centimètres cubes le volume que le gaz occupe à zéro et à 760^{mm}. Le volume V' que ce même gaz occupera à 100°, la pression restant la même, sera

$$V(1 + at) = 25 \times (1 + 0,00367 \times 100) = 34^{cc},175.$$

Soit V le volume du ballon à zéro et v'' son volume à 100°, nous avons

$$v'' = V(1 + kt) = 250 \times (1 + 0,000026 \times 100) = 250,65.$$

La masse d'air restant la même, les pressions qu'elle éprouve doivent être en raison inverse des volumes qu'elle occupe. Soit x la pression finale, nous avons :

$$v' : v'' :: x : 760,$$

c'est-à-dire

$$34,175 : 250,650 :: x : 760;$$

d'où

$$x = \frac{34,175 \times 760}{250,650} = 103^{mm},62.$$

Ainsi, dans les conditions du problème, la pression des 25 centimètres cubes de gaz après leur introduction dans le ballon de 250 centimètres cubes était à zéro de 760^{mm}. Seulement elle devient à 100° égale à 103^{mm},62.

***Modification de volume qu'éprouve une masse de gaz à t° et à* H, *lorsque la température devient t' et la pression* H'.** — Un gaz occupe dans une éprouvette graduée un volume de 100 centimètres cubes, la température est + 20°; la pression est 760^{mm}. Quel serait le volume occupé par la même masse de gaz si la mesure était effectuée à + 4° et à 650^{mm}?

Appelons V ce volume. On a, d'après la loi de Mariotte, comme d'après la formule des dilatations,

$$V = 100 \times \frac{760}{650\,[1 + 0,00367 \times (20-4)]}.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$V \times 688,168 = 76000,000,$$

$$V = \frac{76000,000}{688,168} = 110,438.$$

Par conséquent le gaz, placé dans les nouvelles conditions, occupera un volume de $110^{cc},438$.

Poids d'air sec qui, dans des conditions de température et de pression bien déterminées, remplit un ballon de verre d'un diamètre connu. — Quel est le poids d'air sec qui remplit complétement à $+ 100°$ et à $0^m,75$ un ballon de verre sphérique dont le diamètre intérieur est de $0^m,1$ à zéro ?

Le diamètre du ballon étant de 10 centimètres à zéro devient à $+ 100°$:

$$10\,(1 + 0{,}0000086 \times 100) = 10^c{,}0086.$$

Dès lors le rayon est :

$$\frac{10{,}0086}{2} = 5^c{,}0043.$$

Et comme le volume d'une sphère est représenté par

$$\frac{4}{3}\pi r^3,$$

on en déduit que la capacité intérieure du ballon est à la température de $+ 100°$:

$$\frac{4}{3}\,3{,}1416 \times (5{,}0043)^3 = 524^{cc}{,}953.$$

Quant au poids de l'air qui remplit cette capacité, on l'obtient en multipliant $524^{cc},953$ par le poids de 1 centimètre cube, mesuré à $+ 100°$. Or, si ce poids est $0^{gr},00129$ à zéro et à 76^c, il devient à $+ 100°$ et à 75^c, 0^{gr}:

$$00129 \times \frac{75}{76 \times 1{,}367} = 0^{gr}{,}000931.$$

Il n'y a donc plus qu'à poser :

$$x = 524^{cc}{,}953 \times 0{,}000931 = 0^{gr}{,}4887.$$

Ainsi le ballon dont il s'agit étant rempli d'air sec à $+ 100°$ et à 75^c, le poids de cet air sera $0^{gr},4887$.

Poids que possède 1 litre d'un même gaz dans des conditions déterminées de température et de pression. — Un gaz est à la température zéro et à la pression 760^{mm} et pèse $1^{gr},562$ sous le volume de 1 litre. La température s'étant élevée à $+ 25°$, et la pression étant devenue 780^{mm}, on demande combien il pèsera sous le même volume de 1 litre ?

Par l'effet du changement de pression, le gaz est devenu plus dense, et son poids sous le même volume s'est accru dans le rapport de $\frac{78}{76}$.

Par l'effet du changement de température, le gaz est devenu moins dense, et son poids sous le même volume a diminué dans le rapport de $\frac{1}{1 + 0,00367 \times 25}$.

Si donc on représente par p le poids de 1 litre de gaz dans les nouvelles conditions, on a :

$$p = 1,562 \times \frac{78}{76} \times \frac{1}{1 + 0,00367 \times 25}.$$

En effectuant le calcul, on trouve $p = 1^{gr},468$.

Ainsi, tout compte fait, la densité du gaz a diminué, et on en conclut que l'influence exercée par le changement de température a été plus grande que l'influence exercée par le changement de pression.

Si l'on voulait savoir à quelle température il aurait fallu porter la température du gaz pour que la densité restât constante, il faudrait poser :

$$1,562 \times \frac{78}{76} - 1,562 = 1,562 - \frac{1,562}{1 + 0,00367 \times t}.$$

t, étant seul inconnu, serait trouvé égal à $7^{\circ},35$.

Capacité d'un ballon, et poids d'air qu'il renferme à zéro, d'après le poids d'air qu'il laisse échapper à la température de $+ 100^{\circ}$. — Un ballon de verre, primitivement plein d'air à zéro et à 760^{mm}, est chauffé à 100°. Il s'échappe 1 gramme de gaz, et la pression ne change pas. On demande quelle est la capacité du ballon à zéro et quel est le poids d'air qu'il renferme à cette température?

Soit x la capacité du ballon à zéro ; x exprimera aussi le volume de l'air qui s'y trouve contenu à cette température. A 100°, la capacité du ballon sera $x\,(1 + 0,00258)$ et le volume de l'air $x\,(1 + 0,367)$.

La différence $x\,1,36700 - x\,1,00258 = x\,0,36442$ exprimera le volume de l'air à $+ 100^{\circ}$ qui doit sortir du ballon par l'effet des dilatations. Et, comme la densité de l'air à 100° est $\frac{1,293}{1,367} = 0,946$, on doit avoir comme expression du poids de l'air sorti $x\,0,36442 \times 0,946$.

D'un autre côté, il résulte de l'énoncé du problème que le poids de l'air sorti est égal à 1 gramme. On peut donc poser :

$$x\,0,36442 \times 0,946 = 1^{gr}.$$

On en déduit pour la valeur de x :

$$x = \frac{1,00000}{0,34474} = 2^{\text{lit}},9.$$

Ainsi la capacité du ballon à zéro est égale à $2^{\text{lit}},9$; et le poids d'air qu'il renferme à cette température est $2,9 \times 1,293 = 3^{\text{gr}},75$.

Poids d'acide carbonique sorti d'un ballon de capacité connue, lorsqu'on porte sa température de zéro à + 100, et que la pression qui était H *est devenue* H'. — Un ballon en verre, muni d'un robinet, possède une capacité de 5 litres à zéro, et se trouve rempli d'acide carbonique à zéro et à 76^c. Après avoir entr'ouvert le robinet, on porte graduellement la température de ce ballon jusqu'à 100°. A ce moment, la pression qui était de 76 n'est plus que de 75. On demande quel est le poids P de l'acide carbonique qui est sorti du ballon? La densité de l'acide carbonique est 1,5.

Si le volume que l'acide carbonique occupe à zéro et à 76 est de 5 litres, le volume qu'il occupera à + 100 et à 75 sera :

$$5^{\text{lit}} \times (1 + 0,00367 \times 100) \times \frac{76}{75} = 6^{\text{lit}},9261.$$

La capacité intérieure du ballon de verre, qui à zéro était de 5 litres, devient à la température de + 100° :

$$5 \times (1 + 0,0000258 \times 100) = 5^{\text{lit}},0129.$$

Le volume V d'acide carbonique sorti du ballon est exprimé par la différence entre ces deux nombres :

$$V = 6^{\text{lit}},9261 - 5^{\text{lit}},0129 = 1^{\text{lit}},9132.$$

Mais cet acide carbonique est à + 100° et à 75^c. Il faut donc connaître sa densité δ dans ces conditions.

Puisque la densité est 1,5 à zéro et à 76^c, elle sera :

$$\delta = \frac{1,5}{1 + 0,00367 \times 100} \times \frac{75}{76} = 1,08275.$$

Le poids de 1 litre d'acide carbonique dans ces conditions sera donc $1,293 \times 1,08275 = 1,4$; et par conséquent le poids P d'acide carbonique sorti sera :

$$P = 1^{\text{lit}},9132 \times 1,4 = 2^{\text{gr}},678.$$

Densité d'un gaz pesé comparativement avec l'air dans les mêmes conditions de température et de pression. — Un ballon vide pèse $851^{\text{gr}},246$. Plein d'air, il pèse $862^{\text{gr}},137$. Plein d'un autre gaz $866^{\text{gr}},321$. Quelle est la densité du second gaz comparée à celle de l'air, et quelle serait cette densité, si la pesée

eût été faite pour lui à $+15^{\circ}$ et à 740^{mm}, alors que la pesée pour l'air serait faite comme dans le premier cas à zéro et à 760^{mm}?

Dans le premier cas, l'air et le gaz étant pesés dans les mêmes conditions de température et de pression, leurs densités sont proportionnelles à leur poids; de sorte qu'en représentant par 1 la densité de l'air et par x celle du gaz on a

$$x : 1 :: 15{,}075 : 10{,}891,$$

on en tire :

$$x = \frac{15{,}075}{10{,}891} = 1{,}3841.$$

Dans le second cas, on suppose que le gaz, au lieu d'être à zéro et à 76^{c} comme l'air, est à $+15^{\circ}$ et à 74^{c}, et l'on demande quelle est la densité qu'il possède dans cette nouvelle condition.

Il est évident que le volume restant le même, puisqu'on ne tient pas compte de la dilatation du vase, le poids du gaz doit être diminué par l'une et par l'autre cause dans le rapport indiqué par la formule :

$$15^{gr},075 \times \frac{74}{75} \times \frac{1}{1+0{,}00367 \times 15} = 14{,}097.$$

Dès lors, la densité x' du gaz ainsi dilaté, comparée à celle de l'air à zéro, devient :

$$x' = \frac{14{,}097}{10{,}891} = 1{,}294.$$

Rapport entre la densité de deux gaz introduits successivement dans un même ballon vide. — Dans un même ballon où l'on suppose le vide absolu on a pesé successivement deux gaz de nature différente : le premier pesait $1^{gr},543$; le second $1^{gr},789$. La pression n'a pas changé d'une pesée à l'autre; mais la température qui, dans le premier cas, était $18^{\circ},5$, n'était plus que $17^{\circ},8$ dans le second. On demande le rapport entre la densité des deux gaz?

Pour les gaz, comme pour les solides et les liquides, la densité est rapport entre le poids qu'ils possèdent. et le volume qu'ils occupent dans les conditions particulières où ils se trouvent. Si donc on représente par 1 le volume occupé à zéro par chacun des deux gaz, ce volume devient : $1 + 0{,}00367 \times 18^{\circ},5 = 1{,}067895$, pour le premier gaz, et $1 + 0{,}00367 \times 17^{\circ}$, $= 1{,}065326$ pour le second.

D'après cela, la densité du premier gaz peut se représenter par :

$$\frac{P}{V} = \frac{1{,}543}{1{,}067895} = 1{,}445,$$

et celle du second par :

$$\frac{P'}{V'} = \frac{1{,}789}{1{,}065326} = 1{,}679.$$

Le rapport x entre la densité des deux gaz est donc :

$$x = \frac{1,445}{1,679} = 0,86.$$

Poids d'une masse d'air dans des conditions déterminées. Force élastique qu'elle posséderait pour une température et un volume déterminés. — Quel est le poids d'une petite masse d'air sec qui occupe 5^{cc} à $+15°$ et à $0^m,60$? Quelle force élastique posséderait-elle à $250°$, si elle se trouvait amenée à avoir un volume de 300^{cc}?

Représentons par p le poids de la masse d'air dont il s'agit; ce poids est donné par la formule :

$$p = 5^{cc} \times 0^{gr},001293 \times \frac{60}{76} \times \frac{1}{1 + 0,00367 \times 15}.$$

En effectuant les calculs, on trouve :

$$p = \frac{0,3879}{80,1838} = 0^{gr},004837.$$

Quant à la force élastique f que posséderait la masse gazeuse dilatée, si l'on considère que le poids reste le même et que ce sont seulement les conditions de volume et de pression qui varient, on peut poser l'équation suivante entre les poids :

$$300^{cc} \times \frac{0^{gr},001293}{1 + 0,00367 \times 250} \times \frac{x}{76} = 0^{gr},004837.$$

On en déduit successivement :

$$0,387900\, x = 0,704896,$$

$$x = \frac{0,704896}{0,387900} = 1^c,817.$$

Ainsi le poids des 5 centimètres cubes d'air pris à $15°$ et à $0^m,60$ serait $0^{gr},004837$, et la force élastique de l'air dilaté serait $0^m,01817$.

Déterminer la température et la pression auxquelles se trouve actuellement une masse de gaz. — On a renfermé de l'air sec dans un tube horizontal à l'aide d'un index de mercure. A la température de zéro et à la pression de $0^m,75$, l'air occupe 720 divisions de ce tube. A une autre température et sous une pression inconnue, ce même air occupe 960 divisions. Le tube ayant été mis dans la glace fondante sous la dernière pression, l'air n'y occupe plus que 750 divisions. Quelle est, dans le second cas, la température t, et quelle est la pression H?

Remarquons d'abord que, puisqu'il s'agit d'une masse d'air, les deux volumes qu'elle occupe à zéro doivent être en raison inverse des pressions qu'elle supporte. On doit donc avoir :

$$720 : 0^m,75 :: H : 750; \quad \text{d'où} \quad H = 0^m,72.$$

Dès lors et puisque dans le second cas le volume occupé par la masse d'air est 960 divisions au lieu de 720, on peut poser :

$$720 \times \frac{0,75}{0,72} \times (1 + 0,00367 \times t) = 960.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$720 \times 0,75 \times (1 + 0,00367 \times t) = 960 \times 0,72,$$

$$151,15 = 1,982\, t,$$

$$t = \frac{151,150}{1,982} = 76^{\circ},2.$$

Ainsi le volume occupé dans le second cas par la masse d'air dont il s'agit correspond à :

$$H = 0^{m},72,$$

$$t = 76^{\circ},2.$$

Proportions dans lesquelles on doit mêler l'acide carbonique et l'air pour que le mélange ait une densité déterminée. — Dans quèlles proportions en volume faut-il mêler l'air et l'acide carbonique pour que 1 litre de mélange pèse $1^{gr},4$ à $+ 20^{\circ}$ et à 74^{c}? Le litre d'air à zéro et à 76^{c} pèse $1^{gr},293$; la densité de l'acide carbonique est 1,5.

Si 1 litre de mélange pèse $1^{gr},4$ à $+ 20^{\circ}$ et à 74^{c}, 1 litre de ce même mélange à zéro et à 76^{c} pèsera :

$$1^{gr},4 \times (1 + 0,00367 \times 20) \times \frac{76}{74} = 1^{gr},54337.$$

Représentons maintenant par x le volume d'acide carbonique à zéro et à 76^{c} qu'il faut mêler à un volume $1 - x$ d'air également à zéro et à 76 pour avoir un litre de mélange pesant $1^{gr},54337$ dans ces conditions, on aura nécessairement :

$$x \times 1,293 \times 1,5 + (1 - x) \times 1,293 = 1,54337.$$

De cette équation fondamentale on tire successivement :

$$x\, 1,9395 + 1,293 - x\, 1293 = 1,54337,$$

$$x\,(1,9395 - 1,293) = 1,54337 - 1,293,$$

$$x\, 0,6465 = 0,25037,$$

$$x = \frac{0,25037}{0,64650} = 387^{cc},2.$$

Ainsi, pour avoir 1 litre de mélange dans les conditions indiquées, il faudra prendre :

$$x \text{ acide carbonique} = 387^{cc},2,$$

$$1 - x \text{ air} = 612^{cc},8.$$

Pression intérieure dans un vase déduite de sa capacité et du changement de température que l'on fait subir à un mélange gazeux qui y est introduit.

— Dans un ballon de verre dont la capacité est 10 litres à zéro on fait entrer 8 litres d'air à $+20^{\circ}$ sous la pression 75^{c}, et 6 litres d'acide carbonique à $+5^{\circ}$ sous la pression 78^{c}. On ferme alors le ballon, et on demande quelle sera la pression intérieure si l'on porte la température à $+100^{c}$?

Le volume de l'air introduit est, à zéro et à 76^{c},

$$8000^{cc} \times \frac{75}{76 \times (1 + 0{,}00367 \times 20)} = 7354^{cc}{,}88.$$

Celui de l'acide carbonique ramené aux mêmes conditions est :

$$6000^{cc} \times \frac{78}{76 \times (1 + 0{,}00367 \times 5)} = 6050^{cc}{,}45.$$

Le volume total occupé par les deux gaz est :

A zéro............ $7354^{cc}{,}88 + 6050^{cc}{,}45 = 13405^{cc}{,}33$;

A $+100^{\circ}$.......... $13405^{cc}{,}33 \times 1{,}367 = 18325^{cc}{,}08$.

La capacité du ballon qui est de 10 litres à zéro devient, quand la température est portée à $+100^{\circ}$,

$$10000 \times 1{,}00258 = 10025^{cc}{,}80.$$

Ainsi à 100° on a un volume de $18325^{cc}{,}08$ de gaz qui est enfermé dans une capacité de $10025^{cc}{,}80$. Les pressions étant en raison inverse des volumes, si l'on représente par 760 millimètres la pression qu'aurait le gaz s'il occupait réellement le volume de $18325^{cc}{,}08$, et par x celle qu'il possède quand il est resserré dans un espace de $10025^{cc}{,}80$, on a :

$$18325^{cc}{,}08 : 10025^{cc}{,}80 :: x : 760;$$

d'où :

$$x = \frac{18325{,}08 \times 760}{10025{,}80} = 1389^{mm}{,}12.$$

Par conséquent, à la température de $+100^{\circ}$ la pression intérieure sera $1389^{mm}{,}12$.

Poids d'un mélange gazeux déduit de son volume et de sa composition. — Quel est le poids d'un mélange gazeux dont le volume est de 10 litres à $+30^{\circ}$ et qui comprend par volumes égaux : 1° de l'air à la pression $0^{m}{,}230$; 2° de l'acide carbonique à la pression $0^{m}{,}521$; 3° de l'hydrogène à la pression $0^{m}{,}352$; 4° de la vapeur d'eau à la pression $0^{m}{,}180$? Densité de l'acide carbonique gale 1,5; de l'hydrogène, 0,06; de la vapeur d'eau, 0,622.

litre d'air à $+30^{\circ}$ et à 235^{mm} pèse :

$$1{,}293 \times \frac{235}{760\,(1 + 0{,}00367 \times 30)} = 0^{gr}{,}360;$$

1 litre d'acide carbonique à + 30° et à 521ᵐᵐ pèse :

$$1{,}293 \times 1{,}5 \times \frac{521}{760\ (1 + 0{,}00367 \times 30)} = 1^{gr}{,}197;$$

1 litre d'hydrogène à + 30° et à 352ᵐᵐ pèse :

$$1{,}293 \times 0{,}06 \times \frac{352}{760\ (1 + 0{,}00367 \times 30)} = 0^{gr}{,}032;$$

1 litre de vapeur d'eau à + 30° et à 180ᵐᵐ pèse :

$$1{,}293 \times 0{,}622 \times \frac{180}{760\ (1 + 0{,}00367 \times 30)} = 0^{gr}{,}171.$$

En mêlant ces 4 litres de gaz, on aurait un poids total de 1ᵍʳ,760; un seul litre pèserait donc 0ᵍʳ,440; et 10 litres pèseraient 4ᵍʳ,400.

Ainsi les 10 litres de mélange gazeux, composé comme le demande l'énoncé du problème, pèseraient 4ᵍʳ,40.

Déduire la densité d'un gaz du poids qu'il présente sous le volume V, *à* t° *et à* H. *Donner une indication probable sur sa nature, d'après la densité trouvée.* — 10 litres d'un certain gaz à 27° et à 684ᵐᵐ pèsent 16ᵍʳ,15. Quelle est la densité de ce gaz, et, d'après cette densité, quel peut être ce gaz ?

Soit δ la densité cherchée.

Remarquons qu'à volume égal le poids d'un gaz est proportionnel à la pression et en raison inverse de la température. Par conséquent si, le volume restant le même, la pression devient 760, le poids sera :

$$16^{gr}{,}15 \times \frac{760}{684};$$

et si la température devient zéro, le poids sera, après correction,

$$16{,}15 \times \frac{760}{684} \times \frac{1 + at}{1}.$$

Si donc on appelle P le poids du gaz sous le volume d'un seul litre à zéro et à 760ᵐᵐ, on aura comme formule générale de réduction et de correction :

$$P = 16^{gr}{,}15 \times \frac{760\ (1 + 0{,}00367 \times 27)}{684 \times 10} = 1^{gr}{,}99.$$

La densité d'un gaz étant toujours rapportée à celle de l'air pesé sous le même volume, on aura :

$$\delta = \frac{1{,}991}{1{,}293} = 1{,}539.$$

Ainsi la densité du gaz en question sera 1,539; et il y aura alors de fortes présomptions pour que ce gaz soit l'acide carbonique dont la densité est 1,529.

Poids de l'air enlevé et de l'air restant dans une machine pneumatique, quand on connait le volume intérieur de la cloche et la diminution que la pression a subie. — Le plateau d'une machine pneumatique est recouvert d'une cloche dont la capacité est $7^{lit},53$ à la température zéro. Après avoir fait jouer la machine pendant quelque temps, la pression qui était $0^{m},76$ est réduite à $0^{m},21$. Quel est le poids de l'air qui a été enlevé, et quel est le poids de l'air qui reste ? Quel serait le poids de l'air resté si, la pression réduite étant toujours $0^{m},21$, la température s'était élevée à $+ 15°$? On prendra $1^{gr},3$ comme poids du litre d'air à zéro et à 76^{c}.

Au début de l'expérience le poids de l'air contenu dans la cloche est :

$$7{,}53 \times 1{,}3 = 9^{gr},789.$$

A la fin de l'expérience, le poids de l'air resté sous la cloche est :

$$9{,}789 \times \frac{21}{76} = 2^{gr},705.$$

Par une suite nécessaire, l'air qui a été enlevé est :

$$9^{gr},789 - 2^{gr},705 = 7^{gr},084.$$

Pour répondre au second point de la question, représentons par 1 la densité de l'air à zéro et à 76^{c}; la densité δ de l'air à $+ 15°$ et à $0^{m},21$ deviendra :

$$\delta = 1 \times \frac{21}{76} \times \frac{1}{1 + 0{,}00367 \times 15} = 0{,}261.$$

Donc, le poids du litre d'air placé dans ces conditions, au lieu d'être $1^{gr},3$, sera :

$$1^{gr},3 \times 0{,}261 = 0^{gr},339.$$

Et comme le volume d'air enfermé sous la cloche est invariable et égal à $7^{lit},53$, il en faut conclure que le poids P de cet air à $+ 15$ et à $0^{m},21$ sera :

$$P = 7^{lit},53 \times 0^{gr},339 = 2^{gr},552.$$

Principe d'Archimède appliqué aux gaz. Aérostat en équilibre dans l'air; déduire le rayon du ballon. — Un ballon rempli de gaz d'éclairage dont la densité est 0,559 flotte en équilibre dans l'air à $+ 20°$ et à 0,760.

L'étoffe dont le ballon est formé pèse 240 grammes par mètre carré. Quel est le rayon du ballon ?

Soit r ce rayon exprimé en décimètres. Le volume du ballon est alors $\frac{4}{3}\pi r^3$, et le poids de l'air déplacé est :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \times \frac{1^{gr},293}{1 + 0{,}00367 \times 20} = r^3 \times 5{,}046.$$

La surface du ballon, exprimée en décimètres carrés, est $4 \pi r^2$; le poids de l'enveloppe est donc :

$$4\pi r^2 \times 2^{gr},40 = r^2 \times 30{,}159.$$

Le gaz qui remplit le ballon, occupant le même volume que l'air extérieur, mais ayant la densité 0,559, le poids de ce gaz sera :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \times \frac{1^{gr},293}{1 + 0,00367 \times 20} \times 0,559 = r^3 \times 2,821.$$

Puisqu'il y a équilibre entre le ballon et l'air qu'il déplace, on peut poser l'égalité :

$$r^3 \times 5,046 = r^2 \times 30,159 + r^3 \times 2,821,$$

on en déduit :

$$r^3 (5,046 - 2,821) = r^2 \times 30,159,$$

et finalement :

$$\frac{r^3}{r^2} = \frac{30,159}{5,046 - 2,821} = 13^d,54 = 1^m,354.$$

Ainsi le rayon de l'aérostat est $1^m,354$.

Application de la formule des densités. Coefficient de dilatation. Perte de poids dans l'air. — Quel est à 20° le volume de 1 kilogramme de platine, et quelle perte éprouve ce kilogramme de platine par le fait de son immersion dans l'air ?

Coefficient de dilatation du platine.....	0,0000295.
Poids de 1 litre d'air à zéro et à 76c....	1^{gr},293.
Densité du platine à zéro.............	22,0.

Soit v le volume du platine à 20°, et a la perte de poids qu'il éprouve par le fait de son immersion dans l'air.

A la température de + 20°, la densité du platine est :

$$\frac{22}{1 + 0,0000295 \times 20} = 21,986.$$

Et comme le volume d'un corps n'est autre chose que son poids divisé par sa densité, on a pour le volume du platine à + 20° :

$$v = \frac{1000^{gr}}{21,986} = 45^{cc},48.$$

1 kilogramme de platine à + 20° déplace donc 45^{cc},48 d'air, et la perte de poids qu'il éprouve est précisément celle qui correspond au poids de 45^{cc},48 d'air à + 20°. Or, d'après l'énoncé, 1 centimètre cube d'air pèse 0,001293 quand il est pris à zéro; il pèsera donc à la température de 20° :

$$\frac{0,001293}{1 + 0,00367 \times 20} = 0,001204.$$

La perte de poids deviendra par conséquent :

$$a = 45^{cc},48 \times 0^{gr},001204 = 0^{gr},05475.$$

Ainsi 1 kilogramme de platine occupe à 20° un volume de $45^{cc},48$; et la perte de poids qu'il éprouve par le fait de son immersion dans l'air est de $54^{mg},75$.

11° Densités de vapeur.

I. *Volume de vapeur d'eau à 100° et à 76c que l'on peut produire avec un poids p d'eau liquide.* — On demande combien de litres de vapeur d'eau à 100° et à 760^{mm}, on peut produire avec 3285 grammes d'eau liquide, la tension maxima de la vapeur d'eau à 100° est 760^{mm}.

Soit V ce volume exprimé en litres; on a, d'après la formule générale,

$$V\ 1,293 \times 0,625 \times \frac{760}{760\,(1 + 0,00367 \times 100)} = 3285^{gr}.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$V \times 0,808125 = 4490,595,$$

$$V = \frac{4490,595}{0,808125} = 5556^{lit},807.$$

Ainsi le volume de vapeur à 100° et à la pression 760^{mm}, fourni par 3285 grammes d'eau liquide, est $5556^{lit},807$.

La pression restant invariable, quel volume de vapeur d'eau à 100° peut-on produire avec un certain poids d'eau liquide? — La densité de la vapeur d'eau étant 0,625 à zéro, on demande combien de litres de vapeur à 100° on peut produire avec 3^{kil}, 285 d'eau liquide? On suppose que la pression reste invariable à $0^{m},76$.

D'après l'énoncé du problème, quand la vapeur d'eau est à zéro, elle pèse, sous le volume de 1 litre, $1^{gr},293 \times 0,625$. Il en résulte que, quand cette même vapeur est à 100°, elle ne pèse plus, sous le même volume de 1 litre, que :

$$\frac{1^{gr},293 \times 0,625}{1 + 0,367} = 0^{gr},59116.$$

Or, en se transformant en vapeur, l'eau ne change pas de poids. Il y aura donc 3285 grammes de vapeur à 100°; et, comme chaque litre pèse $0^{gr},59116$, on aura le nombre x de litres correspondant au chiffre 3285 grammes en posant :

$$x\ 0^{gr},59116 = 3285^{gr},$$

équation d'où l'on tire pour la valeur de x :

$$x = \frac{3285}{0,59116} = 5556^{lit},\ 8.$$

Ainsi 3285 grammes d'eau liquide produisent $5556^{lit},8$ de vapeur d'eau à 100°.

Densité de la vapeur d'éther déterminée par le procédé de Gay-Lussac. — Dans une cloche graduée pour la température de zéro, pleine de mercure et renversée sur le mercure, on a introduit $0^{gr},75$ d'éther liquide. La température de la cloche étant portée à $+ 80°$, on constate que tout le liquide s'est réduit en vapeur, et que le volume occupé par cette vapeur est $366^{cc},48$; le mercure s'élève à une hauteur de $152^{mm},16$. La pression extérieure, ramenée à zéro, est 750^{mm}. Quelle est à cette température la densité de la vapeur d'éther par rapport à l'air? On prendra pour coefficient de dilatation de la cloche de verre le chiffre 0,0000276.

Remarquons d'abord que l'éther, en se vaporisant, n'a pas changé de poids. On a donc $0^{gr},75$ de vapeur d'éther, comme on avait 0,75 d'éther liquide. Mais cette vapeur occupe un volume représenté par:

$$366^{cc},48\,(1 + 0,0000276 \times 80) = 367^{cc},286.$$

Sa température est $+ 80°$, et sa pression corrigée de la température est :

$$750 - \frac{152,16}{1 + 0,00018 \times 80} = 600^{mm}.$$

Calculons maintenant ce que pèserait un pareil volume d'air dans les mêmes conditions de température et de pression; ce sera évidemment :

$$367,286 \times 0,001293 \times \frac{600}{760} \times \frac{1}{1 + 0,00367 \times 80} = 0^{gr},2898.$$

Comme à volume égal les densités sont proportionnelles aux poids, en représentant par 1 la densité de l'air et par x celle de la vapeur d'éther, on a:

$$x : 1 :: 0^{gr},7500 : 0^{gr},2898,$$

$$x = \frac{0,7500}{0,2898} = 2,587.$$

Ainsi, dans les conditions de l'énoncé du problème, la densité de la vapeur d'éther, comparée à celle de l'air, est 2,587.

II. ***Déduire la tension maxima de la vapeur d'eau pour une température déterminée, de la dépression qu'éprouve la colonne barométrique lorsqu'on introduit dans la chambre vide une petite quantité d'eau distillée privée d'air.*** — Dans la chambre d'un baromètre bien construit, on introduit une petite quantité d'eau distillée exempte d'air, qui se volatilise partiellement et déprime la colonne mercurielle. L'air ambiant est à $+ 20°$, et la hauteur du mercure, qui était primitivement de $760^{mm},4$, n'est plus que de 742,5 après l'introduction de l'eau. On demande, d'après cela, qu'elle est à $+ 20°$ la tension maxima de la vapeur d'eau exprimée en colonne de mercure à zéro?

Si H représente la hauteur primitive et h la hauteur déprimée, la tension maxima est, d'après la formule générale,

$$f = H - h = 760^{mm},4 - 742^{mm},5 = 17^{mm},9.$$

Mais cette tension est exprimée en colonne de mercure à $+20°$, et l'énoncé demande qu'elle soit exprimée en colonne à zéro. Pour faire la petite correction que cette condition exige, il faut poser :

$$f' = \frac{17,9}{1 + 0,00018 \times 20} = 17^{mm},8322.$$

Ainsi la tension maxima que possède la vapeur d'eau à $+20°$ équivaut au poids d'une colonne de mercure qui, à zéro, aurait une hauteur de $17^{mm},8322$.

TENSION DES VAPEURS. — *Mélange d'air et de vapeur d'éther non saturée dans un baromètre. Longueur comparée de la colonne barométrique avant et après l'introduction de l'éther. En déduire la tension de la vapeur d'éther pour la température de l'expérience.* — Un baromètre parfaitement cylindrique contient de l'air dans sa partie supérieure ; cet air est sec et occupe une longueur de 30 cent., tandis que la longueur de la colonne mercurielle est de 61 cent. au-dessus du niveau dans la cuve. Cela posé, on introduit de l'éther dans le tube en ayant soin de n'y point laisser entrer d'air : le mercure baisse, l'équilibre s'établit, et on remarque alors que le mélange d'air et de vapeur occupe une longueur de 60 cent., tandis que la colonne de mercure n'est plus que de 31 cent. Quelle est la force élastique de la vapeur d'éther ? La pression extérieure est égale à 76 cent.

Remarquons d'abord que l'air sec dont il s'agit ayant doublé de volume, sa force élastique a dû diminuer de moitié. Elle était originairement représentée par $76 - 61 = 15^c$; elle doit donc être représentée par $\frac{76-61}{2} = 7^c,5$.

Or, l'expérience montre qu'elle est $76 - 31 = 45$. Il faut donc que la différence tienne à la vapeur d'éther qui s'est formée, et dont la tension, dans la seconde expérience, s'ajoute à celle de l'air dilaté.

Ainsi, en représentant par f la force élastique de la vapeur d'éther, elle est donnée par la simple formule $f = 45^c - 7^c,5 = 37^c,5$.

12° Chaleurs spécifiques.

Mélange de glace à — 12° et d'eau. Formation de glaçon. L'inconnue est la chaleur spécifique de la glace. — Dans une masse d'eau liquide à zéro, entourée d'air à zéro, on a introduit 100 grammes de glace dont la température avait été préalablement abaissée à — 12°. Un poids d'eau égal à $7^{gr},6$ s'est congelé autour du glaçon immergé pendant que sa température remontait à zéro. On demande de déduire de là la chaleur spécifique de la glace ?

Le résultat final de cette expérience est que le fragment de glace a changé de température sans changer d'état physique, tandis qu'une partie de l'eau a changé d'état physique sans changer de température.

En mettant en équation les quantités de chaleur qui correspondent à ces changements, on déduit la seule inconnue du problème, c'est-à-dire la chaleur spécifique x de la glace ou de l'eau à l'état solide.

Faisons maintenant l'application de ce principe.

La chaleur abandonnée par l'eau qui a pris l'état solide sans changer de température est :

$$7,6 \times 79,25 = 602,3.$$

La chaleur acquise par la glace restée solide, mais dont la température s'est élevée de $-12°$ à $0°$, est :

$$100 \times 12 \times x = 1200\, x.$$

On peut donc poser l'égalité :

$$602,3 = 1200 x,$$

$$x = \frac{602,3}{1200} = 0,5019.$$

La chaleur spécifique de la glace serait donc 0,5019, c'est-à-dire la moitié environ de ce qu'elle est dans l'eau à l'état liquide.

Chaleur spécifique des solides. — *L'inconnue est la température initiale du corps solide.* — Un vase de laiton pesant 45 grammes renferme 400 grammes d'eau à $+10°$. On y plonge 100 grammes de fer chauffé à une température inconnue x, et le mélange prend une température commune de 11°. A quel degré le fer a-t-il été chauffé ? On sait que la chaleur spécifique du fer est 0,1137 et celle du laiton 0,0939.

Prenons le gramme comme unité de poids. Le fer, en passant de x à 11°, a abandonné une quantité de chaleur qui, exprimée en calories, équivaut à :

$$100 \times 0,1137 \times (x - 11°) = 11,37\,x - 125,07.$$

La quantité de chaleur qu'auront acquise l'eau et le vase dans lequel elle est contenue sera de même représentée en calories par l'expression ordinaire :

$$(400 + 45 \times 0,0939) \times (11 - 10) = 404^{cal},225.$$

En négligeant les influences extérieures, on pourra poser :

$$11,37\,x - 125,07 = 404,225,$$

$$x = \frac{529,295}{11,37} = 46°,55.$$

Ainsi, au moment où il a été plongé dans l'eau, le fer avait une température de 46°,55.

Chaleur spécifique des solides. — *L'inconnue est la température du mélange.* — On a une masse de cuivre dont le poids est $12^{kil},68$ et dont la chaleur spécifique est 0,095. On la chauffe à 88°,17 et on la plonge dans une masse d'eau dont le poids est $40^{kil},12$ et la température 13°,18. Cette masse

d'eau est contenue elle-même dans un vase métallique dont **le poids** est 452 grammes et la chaleur spécifique 0,12. On demande quelle **sera la** température du mélange ?

Représentons cette température par θ.

La chaleur abandonnée par la masse de cuivre est :

$$12,68 \times 0,095 \times (88,17 - \theta) = 106,21 - 1,205\theta.$$

La chaleur reçue tant par l'eau que par le vase qui la renferme est représentée en calories par l'expression :

$$(10,12 + 0,452 \times 0,12) \times (\theta - 13,18) = 40,174\,\theta - 529,49.$$

En négligeant les influences extérieures, on peut poser :

$$106,21 - 1,205\theta = 40,174\theta - 529,49.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$635,70 = 41,379\,\theta,$$

$$\theta = \frac{635,70}{41,379} = 15°,36.$$

Ainsi la température du mélange sera 15°,36. La température de l'eau ne se sera donc élevée que de 2°,18, tandis que celle du cuivre se sera abaissée de 72°,81.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES SOLIDES. — *L'inconnue est la température du mélange. Sphère de platine dont le rayon est connu à* 95°, *et dont le poids doit être déduit géométriquement.* — On a une sphère de platine de 0m,05 de rayon à + 95°. On la plonge dans 2 litres d'eau à + 4°, et on demande quelle sera la température de cette eau lorsque l'équilibre se sera établi ? La chaleur spécifique du platine est 0,0324 ; son coefficient de dilatation 0,0000884, et sa densité à zéro, 22,07.

Soit θ la température cherchée. Le volume de la sphère de platine est $\frac{4}{3}\pi r^3 = 0^{lit},5236$, et comme la densité du platine à 95° est $\frac{22,07}{1,00084} = 22,05$, le poids de la sphère est $0,5236 \times 22,05 = 11^k,545$.

La chaleur que cette sphère abandonne en passant de 95° à θ est $11,545 \times 0,0324 \times (95 - \theta)$.

D'un autre côté, la chaleur que l'eau a acquise en passant de + 4° à θ est $2 \times (\theta - 4)$.

On peut donc poser l'équation :

$$11,545 \times 0,0324 \times (95 - \theta) = 2 \times (\theta - 4).$$

On déduit successivement de cette équation :

$$35,5355 - 0,374\,\theta = 2\,\theta - 8$$

$$43,5355 = 2,374\theta,$$

$$\theta = \frac{43,5355}{2,374} = 18°,34.$$

Ainsi, la température du mélange sera 18°,34.

Chaleur spécifique des solides. — *L'inconnue est la température du fourneau dans lequel a été portée une sphère de platine.* — Une sphère de platine dont le rayon à zéro est égal à $0^m,015$ se trouve chauffée dans un fourneau dont on veut avoir la température. Quand l'équilibre de chaleur est établi, on enlève la sphère et on la plonge dans un vase renfermant 1200^{cc} d'eau à $+ 10°$. Le vase est en cuivre et pèse 150 grammes. La chaleur spécifique du cuivre est 0,095. Après l'immersion, la température du calorimètre est 20°. On demande la température initiale de la sphère de platine? La densité du platine à zéro est 22; la chaleur spécifique est 0,035.

Prenons le gramme comme unité de poids, et représentons par t' la température cherchée.

Le volume de la sphère de platine est $\frac{4}{3}\pi r^3 = 14^{cc},137$, et son poids est $V \times 22 = 311^{gr},014$. D'après cela, la quantité de chaleur qu'elle abandonne en passant de t' à 20° est représentée en calories par l'expression ordinaire $311,014 \times 0,035 \times (t' - 20) = 10,8854\, t' - 217,7098$.

D'un autre côté la chaleur reçue, tant par l'eau que par le vase qui la renferme, est exprimée en calories par :

$$(1200 + 150 \times 0,095) \times (20 - 10) = 12142,50.$$

En négligeant les influences extérieures, on peut poser :

$$10,8854\, t' - 217,7098 = 12142,50.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$10,8854\, t' = 12360,2098,$$

$$t' = \frac{12360,2098}{10,8854} = 1135°,48.$$

La température du foyer où a été placée la sphère de platine est 1135°,48.

Chaleur spécifique d'un solide. — *L'inconnue est la chaleur spécifique d'un solide mêlé à l'eau.* — Un vase métallique pesant 1000 grammes et ayant une capacité calorifique de 0,12 renferme $25^{kil},37$ d'eau à 14°,5. On introduit dans l'eau de ce vase $6^{kil},93$ d'un autre métal à 62°,3, et l'on voit que la température du liquide s'élève à 17°,5. On demande quelle est la chaleur spécifique de ce dernier métal?

Représentons par C la chaleur spécifique du métal soumis à l'expérience. Le nombre de calories qu'il a abandonnées en passant de 62°,3 à 17°,5 est exprimé par $6,93 \times (62°,3 - 17°,5) \times C$ ou par $310,46^c$.

D'un autre côté, le nombre de calories acquises par les deux corps froids, eau et calorimètre, est représenté par :

$$(25,37 + 0,12) \times (17,5 - 14,5) = 76,47.$$

En négligeant l'influence des conditions extérieures, on peut admettre qu'il

y a égalité entre la chaleur abandonnée par le corps chaud et la chaleur acquise par les deux corps froids. On peut donc poser l'équation :

$$310,46\ C = 76,47,$$

$$C = \frac{76,47}{310,46} = 0,246.$$

Ainsi, le métal dont il s'agit a une capacité calorifique ou une chaleur spécifique de 0,246.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES SOLIDES. — *Il y a deux inconnues, savoir la température initiale du platine et sa chaleur spécifique.* — Dans une première expérience, 150 grammes de platine, chauffés à une température inconnue, ont élevé de 10° à 20° la température de $470^{gr},4$ d'eau. Dans une seconde expérience, 250 grammes du même platine chauffé à la même température ont élevé de 10° à 30° la température de 388 grammes d'eau. On demande à quelle température le platine a été chauffé et quelle est sa chaleur spécifique?

Soit t' la température à laquelle le platine a été chauffé, et soit C sa chaleur spécifique.

La première expérience donne pour les calories abandonnées par le platine $150 \times C \times (t' - 20)$; et pour les calories acquises par l'eau $470,4 \times 10 = 4704$.

La seconde expérience donne pour les calories abandonnées par le platine $250 \times C \times (t' - 30)$; pour les calories acquises par l'eau $388 \times 20 = 7760$.

On a donc, en égalant la perte au gain :

Première expérience....... $150 \times C\ (t' - 20) = 4704,$

Seconde expérience........ $250 \times C\ (t' - 30) = 7760.$

Si l'on divise ces deux équations membre à membre, on fait disparaître l'inconnue C, et l'on a :

$$\frac{150\ (t' - 20)}{250\ (t' - 30)} = \frac{4704}{7760}.$$

De cette équation on déduit successivement :

$$1164000\ x + 23280000 = 1176000\ x - 35280000,$$

$$12000\ x = 12000000,$$

$$x = \frac{12000000}{12000} = 1000°.$$

Le platine avait donc été chauffé à 1000°. En mettant cette valeur de t' soit dans la première, soit dans la seconde équation, on trouve que la chaleur spécifique C de ce platine est égale à 0,032.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES SOLIDES.— *Application à l'analyse quantitative d'un minerai formé de sulfures de cuivre et d'argent.* — Un minerai formé exclu-

sivement de sulfure de cuivre et de sulfure d'argent pèse 5 kilogrammes. On porte sa température à 40°, et on le plonge dans 6 kilogrammes d'eau à 7°,669. Le mélange prend une température commune de + 10°. Quelle est la proportion relative des deux sulfures? On sait que la chaleur spécifique du sulfure de cuivre est 0,1212, et que celle du sulfure d'argent est 0,0746.

Représentons par x le poids du sulfure de cuivre contenu dans les 5 kilogrammes de minerai ; celui du sulfure d'argent le sera par $(5 - x)$.

La chaleur que le minerai a abandonnée en passant de 40° à 10°, c'est-à-dire en se refroidissant de 30°, est : $x \times 0{,}1212 \times 30 + (5-x) \times 0{,}0746 \times 30$, ou encore $x\ 3{,}636 + 11{,}19 - x\ 2{,}238$, ou plus simplement encore $x\ 1{,}398 + 11{,}19$.

La chaleur que l'eau a acquise en passant de 7°,669 à + 10° est représentée, lorsqu'on l'exprime en calories, par $6 \times (10^\circ - 7^\circ{,}669)$, ou, ce qui est la même chose, par $6 \times 2{,}331 = 13{,}986$.

Mettant en équation la chaleur perdue et la chaleur gagnée, on a :

$$x\ 1{,}398 + 11{,}19 = 13{,}986,$$

$$x = \frac{13{,}986 - 11{,}19}{1{,}398} = 2.$$

Sur les 5 kilogrammes de minerai, il y a 2 kilogrammes de sulfure de cuivre et, par conséquent, 3 kilogrammes de sulfure d'argent.

Chaleur spécifique des solides. — *L'inconnue est la chaleur spécifique de deux métaux qui, dans deux expériences différentes, sont employés en proportions différentes.* — Dans 1 kilogramme d'eau à + 10° on introduit simultanément 2 kilogrammes d'un métal A à 80° et 3 kilogrammes d'un autre métal B à 50°. La température du mélange est 26°,3. Dans une seconde expérience, on introduit dans 1 kilogramme d'eau à + 10°, 2 kilogrammes du métal A à 100° et 3 kilogrammes du second métal B à 40°. La température du mélange est 28°,4. Quelle est la chaleur spécifique de chacun des deux métaux?

Représentons par x la chaleur spécifique du premier métal, et par y celle du second.

La première expérience donne, entre les calories perdues et les calories gagnées, la relation suivante :

$$107{,}4\ x + 71{,}1\ y = 16{,}3.$$

La seconde expérience donne la relation :

$$143{,}2\ x + 34{,}8\ y = 18{,}4.$$

Comme chacune de ces équations renferme les deux inconnues, déterminons les deux valeurs de y, et mettons-les en équation, y sera ainsi éliminé. Nous aurons :

$$\frac{163 - 1074\ x}{711} = \frac{184 - 1432\ x}{348}.$$

Et nous en déduisons successivement :

$$74100 = 644400\,x,$$
$$x = \frac{74100}{644400} = 0{,}1149.$$

Mettant alors cette valeur de x à la place qu'elle occupe dans la première équation, on a pour la valeur de y :

$$y = \frac{3{,}96}{71{,}10} = 0{,}0556.$$

Ainsi, la chaleur spécifique est :

Pour le métal A . . . . $x = 0{,}1149$,
Pour le métal B . . . . $y = 0{,}0556$.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES LIQUIDES. — *L'inconnue est la température du mélange.* — Un ballon sphérique de $0^m,14$ de rayon est plein de mercure à $+70°$; on verse le mercure dans de l'eau à $+4°$ qui remplit à moitié un vase cylindrique de $0^m,40$ de hauteur et $0^m,20$ de rayon. On demande quelle sera la température du mélange en négligeant la température des parois du vase?

Prenons le décimètre comme unité de mesure, et représentons par θ la température du mélange.

Le volume du mercure contenu dans le ballon est :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4 \times 3{,}1416 \times 2{,}744}{3} = 11^{lit},494\,;$$

et le poids de ce mercure est égal à 11,494 multiplié par la densité qu'il possède à 70° ou par $\frac{13{,}6}{1{,}0126} = 13{,}43$. On a ainsi pour le poids du mercure $11{,}494 \times 13{,}43 = 154^{kil},364$.

Le volume de l'eau contenue dans le cylindre est :

$$\pi r^2 \frac{h}{2} = 3{,}1416 \times 4 \times 2 = 25^{lit},133,$$

et comme l'eau est à $+4°$, son poids est $25^{kil},133$.

D'après cela, la chaleur perdue par le mercure est :

$$154{,}364 \times 0{,}033\,(70 - \theta) = 356{,}580 - 5{,}094\,\theta.$$

La chaleur gagnée par l'eau est pareillement :

$$25^{kil},133 \times 1 \times (\theta - 4) = 25{,}133\,\theta - 100{,}532.$$

Mettant en équation ces deux quantités de chaleur, on a :

$$356{,}580 - 5{,}094\,\theta = 25{,}133\,\theta - 100{,}532.$$

De cette équation on déduit successivement :

$$457{,}112 = 30{,}227\,\theta,$$
$$\theta = \frac{457{,}112}{30{,}227} = 15°,12.$$

Ainsi, la température du mélange sera 15°,12.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES LIQUIDES. — ***Corps solide plongé successivement dans de l'eau et dans de l'essence de térébenthine. En déduire la chaleur spécifique de l'essence.*** — 100 grammes de cuivre à 100°, plongés dans 500 grammes d'eau à 5°,1, ont élevé la température de cette masse liquide à 6°,8. — La même expérience étant répétée avec 800 grammes d'essence de térébenthine à 6°, la température de l'essence s'est élevée à 8°,5. On demande la chaleur spécifique de l'essence?

Soit d'abord c la chaleur spécifique du cuivre; prenons le gramme comme unité de poids.

Dans la première expérience, on a pour les calories perdues:

$$100 \times c \times (100 - 6,8) = 9320 \times c;$$

et pour les calories gagnées :

$$500 \times (6,8 - 5,1) = 850.$$

On peut donc poser l'équation:

$$9320c = 850; \text{ d'où } c = \frac{850}{9320} = 0,0912.$$

Désignons maintenant par c' la chaleur spécifique de l'essence de térébenthine. Dans la seconde expérience, on a pour les calories perdues :

$$100 \times 0,0912 \times (100 - 8,5) = 834,48;$$

et pour les calories gagnées :

$$800 \times c' \times (8,5 - 6) = 2000 \times c'.$$

On peut donc poser l'équation $834,48 = 2000\,c'$, d'où l'on tire:

$$c' = \frac{834,48}{2000} = 0,4172.$$

Ainsi, d'après les résultats des deux expériences consignées dans l'énoncé, l'essence de térébenthine aurait pour chaleur spécifique 0,4172.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES LIQUIDES. — ***Méthode des mélanges appliquée à deux vases contenant l'un de l'eau froide, l'autre de l'essence de térébenthine chaude. Déduire de la température du mélange la chaleur spécifique de l'essence.*** — Un vase à parois minces pesant 5gr,25 et ayant une chaleur spécifique égale à 0,177 contient 200 grammes d'essence de térébenthine dont la température est portée et maintenue à 33°,7. A un moment donné, on plonge ce vase dans 470gr,3 d'eau à 12°,23, contenue dans un calorimètre en laiton dont le poids est 45gr,25 et la capacité calorifique 0,095. L'équilibre s'établit, et la température du mélange se fixe à 15°,37. Quelle est, d'après cela, la chaleur spécifique de l'essence de térébenthine?

Représentons cette chaleur spécifique par x, et prenons le gramme comme unité de poids.

La chaleur abandonnée par l'essence et par le vase qui la contient est :

$$200 \times x \times (33{,}7 - 15{,}37) + 5{,}25 \times 0{,}177 \times (33{,}7 - 15{,}37),$$

ou ce qui est la même chose, en effectuant le calcul,

$$3666\,x + 17{,}033.$$

D'un autre côté, la chaleur reçue par l'eau et le calorimètre est :

$$(470{,}3 + 45{,}25 \times 0{,}095) \times (15{,}37 - 12{,}23),$$

ou ce qui est la même chose, en effectuant le calcul :

$$1490{,}24.$$

Si donc on met en équation la chaleur perdue et la chaleur gagnée, on a :

$$3666\,x + 17{,}033 = 1490{,}24,$$

$$x = \frac{1490{,}24 - 17{,}033}{3666} = 0{,}4018.$$

La chaleur spécifique de l'essence de térébenthine est donc 0,4018.

13° Chaleurs latentes.

CHALEUR LATENTE DE FUSION. — *Mélange de glace et d'eau liquide. L'inconnue est le poids de l'eau liquide.* — Dans une masse d'eau dont le poids est inconnu et dont la température est + 45°, on a introduit 11 kilogrammes de glace à zéro. La glace a fondu, et le mélange a pris la température de 12°. Quel était le poids de l'eau avant l'introduction de la glace?

Soit P ce poids exprimé en kilogrammes, on a :

$$P\,(45 - 12) = 11 \times 79{,}25 + 11 \times 12.$$

On en déduit successivement :

$$P\,(45 - 12) = 1003{,}75,$$

$$P = \frac{1003{,}75}{45 - 12} = 30^{kil},4,$$

$$P = \frac{1003{,}75}{33} = 30^{kil},4.$$

Ainsi la masse d'eau dans laquelle on a introduit les 11 kilogrammes de glace à zéro avait un poids représenté par $30^{kil},4$.

Chaleur latente de fusion de la glace. Mélange de glace et d'eau chaude. [illegible] *Quelle est la température du mélange.?* — Un vase de cuivre pesant [illegible] grammes contient 175 grammes de glace à zéro. On y verse [illegible] grammes d'eau à + [illegible]°. On demande si toute la glace fondra, et, dans ce cas, quelle sera la température du mélange? On prendra pour chaleur spécifique du cuivre le chiffre 0,12.

Le nombre de calories que la glace exige pour fondre est :

$$175 \times 79{,}25 = 13868^c{,}75.$$

Le nombre de calories que peut abandonner l'eau chaude en s'abaissant jusqu'à zéro est $675 \times 48 = 32400^c$.

Toute la glace fondra donc. Mais quand elle sera fondue, quelle sera la température du mélange?

Soit θ cette température; on aura, en égalant la chaleur cédée et la chaleur reçue :

$$675\,(48 - \theta) = 175 \times 79{,}25 + 175\,\theta + 825 \times 0{,}12 \times \theta.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$18531{,}25 = 949\,\theta,$$

$$\theta = \frac{18531{,}25}{949} = 19^o{,}5.$$

Ainsi non-seulement toute la glace fondra, mais la température du mélange excédera encore de $19^o{,}5$ celle qui correspond au point de fusion de la glace.

Chaleur latente de fusion de la glace. Sa mesure par la chaleur spécifique. Méthodes des mélanges. — Un vase en laiton dont le poids est 75 grammes et la chaleur spécifique 0,094 contient 522 grammes d'eau à $+ 20^o$. On y jette un morceau de glace à zéro. La glace fond, et le mélange prend une température commune de $17^o{,}8$. Le poids de l'eau a augmenté de 12 grammes. Quelle est la chaleur latente de fusion de la glace?

Représentons cette chaleur latente par λ. En négligeant l'influence exercée par l'air ambiant, on peut mettre en équation la chaleur acquise par le corps froid et la chaleur perdue par les deux corps chauds.

L'eau et le calorimètre qui étaient tous deux à $+ 20^o$ sont à $17^o{,}8$ après le mélange; leur température s'est donc abaissée de $2^o{,}2$. Leur masse totale, le calorimètre étant évalué en eau, est $522 + 75 \times 0{,}094 = 529{,}05$. Le nombre de calories qu'ils ont abandonnées et qui représentent la chaleur perdue est donc $529{,}05 \times 2^o{,}2 = 1163^c{,}91$.

La chaleur absorbée par le morceau de glace et qui représente la chaleur acquise se compose de $12 \times \lambda$, c'est-à-dire du nombre de calories nécessaire pour fondre la glace sans élever sa température, et de $12 \times 17^o{,}8 = 213^c{,}6$, c'est-à-dire du nombre de calories nécessaire pour porter la glace, une fois fondue, de la température de zéro à celle de $17^o{,}8$. On a ainsi l'égalité :

$$1163^c{,}91 = 12\,\lambda + 213^c{,}6,$$

$$\lambda = \frac{1163{,}91 - 213{,}6}{12} = 79^c{,}2.$$

Ainsi, la chaleur latente de fusion de la glace, déterminée d'après les données de cette expérience, est représentée par $79^c{,}2$.

Application de la chaleur latente de fusion de la glace. — Un morceau de fer pesant 870 grammes est recouvert d'une couche de glace à zéro. On plonge le tout dans 1 litre d'eau à + 20°. La glace fond, et le mélange prend une température de + 6°. On demande quel était le poids de la glace attachée au fer? La chaleur spécifique du fer est 0,1138.

Soit x le poids de la couche de glace. La chaleur qu'elle exige pour fondre est $x \times 79,25$, et celle qu'elle exige, une fois fondue, pour s'élever de zéro à + 6° est $x \times 6$.

Le morceau de fer qui était lui-même à zéro avant le mélange et qui se retrouve à + 6° à la fin de l'opération a reçu une quantité de chaleur représentée en calories par $870 \times 0,1138 \times 6 = 594^c,036$.

La quantité de chaleur reçue en totalité, tant par le morceau de fer que par la glace qui le recouvre, est donc $594^c,036 + x\,79,25 + x\,6$.

Quant à la chaleur cédée, sa quantité est exprimée en calories par $1000\,(20 - 6) = 14000^c$.

On peut donc, en négligeant comme toujours les influences extérieures, poser l'équation :

$$14000 = 594,036 + x\,85,25,$$

$$\frac{14000 - 594,036}{85,25}.$$

On en déduit :

$$x = \frac{13405,96}{85,25} = 157,25.$$

Par conséquent, la couche de glace qui recouvre le morceau de fer pèse $157^{gr},25$.

Chaleur latente de vaporisation. Température à laquelle on élève une masse d'eau en y condensant un poids déterminé de vapeur. — La chaleur latente de la vapeur d'eau étant supposée égale à 540, on demande à quelle température on élèvera 20 litres d'eau à + 4°, en y condensant 1 kilogramme de vapeur à + 100° et à 76^c.

Soit θ cette température.

La chaleur dégagée par la vapeur d'eau sera $1 \times 540 + 1 \times (100 - \theta)$, ou en totalité $640 - \theta$.

La chaleur acquise par l'eau, en négligeant l'influence du vase et celle de l'air ambiant, sera $20\,(\theta - 4) = 20\,\theta - 80$.

La chaleur acquise par l'eau étant égale à la chaleur abandonnée par la vapeur, on peut poser :

$$640 - \theta = 20\,\theta - 80.$$

On déduit comme conséquence de cette équation :

$$720 = 21\,\theta,$$

$$\theta = \frac{720}{21} = 34°,28.$$

C'est donc à 34°,28 que sera portée la température des 20 litres d'eau.

CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION. — ***Poids de vapeur d'eau à 100° qui est nécessaire pour élever d'un certain nombre de degrés la température d'une masse d'eau.*** — 35 kilogrammes d'eau sont renfermés dans une caisse de cuivre pesant 1^kil^,523 et ayant une chaleur spécifique égale à 0,10. Combien faut-il de vapeur d'eau à 100° et à 760 pour élever la température de cette eau de 12°,45 à 45°,17 ? On admet 540 pour chaleur latente de vaporisation.

Soit x le poids de vapeur dont la condensation doit produire le résultat désiré .

Le nombre de calories que cette vapeur aura cédées à l'eau par le double fait de sa liquéfaction et de son changement de température sera représenté par la somme $x\,540 + x\,(100 - 45{,}17) = (594{,}83)\,x$.

D'un autre côté, le nombre de calories qu'exigent tout à la fois l'eau et le vase qui la renferme pour passer de 12°,45 à 45°,17, c'est-à-dire pour franchir un intervalle de 32°,72, est représenté de même par la somme:

$$35 \times 32^{\circ}{,}72 + 1{,}523 \times 0{,}10 \times 32{,}72 = 1150^{c}{,}18.$$

Pour que la condition de l'énoncé soit remplie, il faut que l'on ait l'égalité:

$$x\,594{,}83 = 1150{,}18.$$

Et il faut alors que l'on ait pour la valeur de x:

$$x = \frac{1150{,}18}{594{,}83} = 1^{\text{kil}}{,}9336.$$

Ainsi le poids de vapeur d'eau qui sera nécessaire pour produire le résultat désiré sera $1^{\text{kil}}{,}9336$.

CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION. — ***Poids de vapeur d'eau à 100° qui est nécessaire pour élever l'eau d'un bain à un degré déterminé.*** — Combien faut-il de kilogrammes de vapeur d'eau à 100° pour porter un bain de 246 kilogrammes d'eau de 13° à 28°; et combien en faudrait-il pour élever 20 kilogrammes d'eau liquide de zéro à 90° ?

1° Prenons $\lambda = 537$, et représentons par x et x' les poids de vapeur exigés dans le premier et le second cas; on aura pour le premier cas :

Chaleur perdue..... $x\,537 + x\,(100 - 28)$;
Chaleur gagnée..... $246\,(28\text{-}13)$.

En égalant les deux quantités de chaleur perdues et gagnées, on obtiendra l'équation:

$$x\,609 = 3690; \quad \text{d'où,} \quad x = \frac{3690}{609} = 6^{\text{kil}}{,}058.$$

2° Dans le second cas, on aura :

Chaleur perdue..... $x'\,537 + x'\,(100 - 90)$,
Chaleur gagnée..... 20×90;

puis, en égalant les deux quantités de chaleur,

$$x' \, 547 = 1800; \quad \text{d'où} \quad x = \frac{1800}{547} = 3^{kil},290.$$

Ainsi il faudra une quantité de vapeur d'eau à + 100° représentée :

Dans le premier cas par.... $6^{kil},058$,
Dans le second cas par...... $3^{kil},290$.

HALEUR LATENTE DE VAPORISATION. — *Poids de vapeur d'eau à 100° qui est nécessaire pour élever d'un nombre de degrés fixé l'eau contenue dans une cuve cylindrique dont la hauteur et le rayon sont connus.* — Combien faut-il de vapeur d'eau à 100° pour porter de 8° à 25° l'eau contenue dans une cuve cylindrique de $1^{m},25$ de rayon, et qui y forme une couche de $0^{m},75$ de hauteur? On prendra 540 comme chaleur latente de vaporisation.

Le volume de l'eau contenue dans le cylindre est :

$$\pi r^2 h = 3,1416 \times (12,5)^2 \times 7,5 = 3681^{k},562;$$

et le poids de cette eau, en admettant $d = 1$, est $3681^{kil},562$. Le nombre de calories qu'elle exige pour passer de 8° à 25° est donc :

$$3681^{kil},562 \, (25° - 8°) = 62586^{c},554.$$

Soit maintenant P le poids de vapeur à 100° qui doit satisfaire à l'énoncé du problème; il faudra qu'en se condensant d'abord et en passant ensuite de 100° à 25° cette vapeur abandonne $62586^{c},554$.

On pourra donc poser l'équation :

$$P \, 540 + P \, (100° - 25°) = 62586,554;$$

et on en déduira :

$$P = \frac{62586,554}{615} = 101^{kil},766.$$

Ainsi il faudra $101^{kil},766$ de vapeur à 100° pour produire l'effet désiré.

CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION. — *Mélange de vapeur d'eau et d'eau liquide. L'inconnue est le poids de l'eau liquide.* — Dans une masse d'eau dont le poids est inconnu on a fait arriver $5^{kil},37$ de vapeur d'eau à + 100° sous la pression normale. On a ainsi porté la température de cette eau de 8°,5 à 30°,4. On demande quel était le poids de l'eau avant l'arrivée de la vapeur? Le vase, dans lequel elle était contenue pesait 426 grammes et avait une chaleur spécifique égale à 0,1.

Soit P le poids de l'eau exprimé en kilogrammes. La chaleur qu'elle a acquise, évaluée en calories, est P (30°,4 — 8°,5). Celle qu'a acquise le vase qui la renferme est $0,426 \times 0,1 \times (30°,4 - 8°,5) = 9^{c},33$.

La chaleur abandonnée par la vapeur, exprimée de même en unités calorifiques ou en calories, est $5,37 \times 537 + 5,37 \times (100^\circ - 30^\circ,4) = 3257^c,442$.

En négligeant l'influence des circonstances extérieures, on peut poser l'équation entre la perte et le gain :

$$P\,21,9 + 9,329 = 3257,442,$$

$$P = \frac{3257,442 - 9,329}{21,9} = 148^{kil},315.$$

Le calcul, établi d'après les données du problème, montre que l'eau dans laquelle s'est condensée la vapeur avait un poids égal à $148^{kil},315$.

Chaleur latente de fusion et chaleur latente de vaporisation. — *Poids de glace nécessaire pour condenser et ramener à zéro un poids donné de vapeur à* $+\ 100^\circ$. — Combien faut-il de kilogrammes de glace pour liquéfier et ramener à zéro 25 kilogrammes de vapeur d'eau dégagés d'un appareil où le thermomètre marque 100°, le baromètre marquant 76^c ?

Soit P le poids de glace.

Le nombre de calories que la glace aura absorbées pour fondre sans changer de température sera $P \times 79,25$.

Le nombre de calories que la vapeur aura dû perdre pour se liquéfier d'abord et pour passer ensuite de 100° à zéro sera $25 \times 540 + 25 \times 100^\circ$, ou en totalité 16000 calories.

Ces deux quantités de chaleur étant égales l'une à l'autre, on pourra poser :

$$P\,79,25 = 16000,$$

$$P = \frac{16000}{79,25} = 201^{kil},89.$$

Il faudra donc $201^{kil},89$ de glace pour condenser et ramener à zéro les 25 kilogrammes de vapeur à $+\ 100^\circ$.

Chaleur latente de vaporisation, chaleur latente de fusion. — *Poids de vapeur à* 100° *nécessaire pour fondre un poids donné de glace et porter le mélange à* $+\ 30^\circ$. — On a 1 kilogramme de glace à zéro plongeant dans 2 kilogrammes d'eau liquide à zéro. On demande quel est le poids de vapeur d'eau à 100° nécessaire pour fondre la glace et porter le mélange à 30° ? La chaleur latente de fusion de la glace est 79,2 ; celle de vaporisation de l'eau est 537.

Soit p le poids de vapeur.

Le nombre de calories que cette vapeur abandonne quand elle se liquéfie d'abord et qu'elle passe ensuite de 100° à 30° est $p\,537 + p\,(100 - 30)$ ou en totalité $p \times 607$ calories.

Le nombre de calories absorbées par la fusion de 1 kilogramme de glace, et par l'élévation de température de 3 kilgrammes d'eau liquide qui montent de 0° à 30° est $79,2 + 3 \times 30$, ou en totalité 169,2 calories.

L'égalité entre la chaleur perdue et la chaleur gagnée permet de poser l'équation :

$$p \times 607 = 169{,}2,$$

$$p = \frac{169{,}2}{607} = 0^{kil},278.$$

Ainsi il faudra 278 grammes de vapeur d'eau à 100° pour produire l'effet désiré.

CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION. — *Poids de vapeur qui s'échappe d'une marmite de Papin dans des conditions déterminées.* — Une marmite de Papin contient $3^{kil},25$ d'eau à 142°. En ouvrant la soupape, une portion de l'eau se vaporise, et l'autre se refroidit à 100°. On demande le poids de la vapeur produite, sachant que $\lambda' = 540$?

Soit x le poids de vapeur formée.

Puisque toute la masse d'eau était originairement à 142°, et qu'après l'ouverture de la soupape elle se retrouve tout entière, eau et vapeur, à la température de 100°, on en peut conclure que le nombre de calories perdues par suite du refroidissement est $3{,}25 \times 42 = 136^c,50$.

D'un autre côté, puisqu'une quantité x de cette masse d'eau a pris l'état de vapeur sans changer de température, elle a dû absorber, par le seul fait du changement d'état, un nombre de calories égal à $x\,540$.

Or, en négligeant les influences extérieures, on peut admettre que ces deux quantités de chaleur sont égales, et que les calories prises par la vapeur qui s'est formée représentent exactement les calories perdues par l'eau qui s'est refroidie.

On a ainsi l'équation :

$$136{,}50 = x\,540,$$

$$x = \frac{136{,}50}{540} = 0^{kil},253.$$

Ainsi il se sera formé $0^{kil},253$ de vapeur.

CONDENSATION DE LA VAPEUR D'EAU. — *Poids de l'eau froide à zéro qui est nécessaire pour condenser un poids donné de vapeur à* 100°, *et pour fournir un mélange à* $+40°$. — Combien faut-il d'eau froide à zéro pour condenser 1000 litres de vapeur d'eau à 100° et à 76^c, de façon que cette eau, par suite de la condensation de la vapeur d'eau, ne s'élève qu'à la température de 40° ?

Représentons par P le poids d'eau froide qui doit remplir les conditions de l'énoncé.

Le poids correspondant à 1000 litres de vapeur à 100° est :

$$1000 \times 1{,}3 \times \frac{0{,}622}{1{,}367} = 0^{kil},5915;$$

et la quantité de chaleur que cette vapeur abandonne en se condensant d'abord et s'abaissant ensuite jusqu'à 40° est représentée par :

$$0^{kil},5915 \times 537 + 5915\,(100 - 40) = 353^{cal},125.$$

D'un autre côté, la masse d'eau froide dont le poids exprimé en kilogrammes est P absorbe, en s'élevant de 0° à 40°, une quantité de chaleur représentée en calories par $P \times 40$.

Ces deux quantités de chaleur devant être égales pour satisfaire à l'énoncé, on peut poser l'équation :

$$353,125 = P\,40,$$

$$P = \frac{353,125}{40} = 8^{kil},828.$$

La quantité d'eau froide qui sera nécessaire pour condenser la vapeur et abaisser sa température à + 40° sera $8^{kil},828$.

Chaleur latente de vaporisation. — ***Combien de fois doit-on renouveler l'eau d'un réfrigérant pour un poids donné de vapeur d'eau condensée et recueillie?*** — On distille de l'eau dans un alambic dont le réfrigérant a une capacité de $60^{lit},7$. L'eau y est introduite à 10°, et on la renouvelle graduellement, de manière que l'eau qui entoure le serpentin se maintienne à la température moyenne de 30°. Combien de fois se sera renouvelée l'eau du réfrigérant quand on aura distillé 10 kilogrammes d'eau ? L'eau distillée sort du serpentin à la température de 30° et y entre en vapeur à 100°. On néglige la chaleur prise par le vase réfrigérant et celle qui se perd dans l'air ambiant pendant l'expérience.

Représentons par x le poids d'une masse d'eau qui, étant porté de + 10° à + 30°, absorberait toutes les calories abandonnées par la vapeur dans les conditions de l'expérience.

Le nombre de calories ainsi dégagées serait évidemment :

$$10 \times 537 + 10\,(100 - 30) = 6070^{cal};$$

et il serait représenté dans la masse d'eau froide du réfrigérant par :

$$x\,(30 - 10).$$

On pourrait donc poser l'équation :

$$6070^{c} = x\,20,$$

$$x = \frac{6070}{20} = 303^{kil},5.$$

Dès lors la masse d'eau que la condensation de la vapeur aurait portée de + 10° à + 30° aurait un poids égal à $303^{kil},5$; et comme le réfrigérant a une capacité de $60^{lit},7$, il en faut conclure que l'eau se serait renouvelée 5 fois, car on a :

$$\frac{303,5}{60,7} = 5.$$

CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION ET CHALEUR LATENTE DE FUSION. — *Mesure de l'une et de l'autre dans une même expérience.* — On fait arriver de la vapeur d'eau à 100° dans un vase clos qui renferme 3 kilogrammes de neige à zéro. Il faut 372 grammes de vapeur pour fondre cette neige sans élever sa température. On constate dans une seconde expérience que le même résultat est obtenu en substituant à la vapeur $2^{kil},37$ d'eau liquide à 100°. On demande la chaleur latente de vaporisation de l'eau et la chaleur latente de fusion de la glace?

Représentons par λ la chaleur latente de fusion de la glace, et par λ' la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

Les 3 kilogrammes de neige à zéro exigent pour fondre, sans changer de température, une quantité de chaleur représentée par 3λ; et l'énoncé du problème indique que cette quantité de chaleur est précisément celle qui est abandonnée par $2^{kil},37$ d'eau liquide passant de 100° à 0°. Or cette dernière quantité, exprimée en calories, est $2,37 \times 100$, ou 237. On peut donc poser l'équation :

$$3\lambda = 237\,;$$

d'où

$$\lambda = \frac{237}{3} = 79.$$

Pour connaître la valeur de λ' il suffit de remarquer que si λ est égal à 79, les 3 kilogrammes de neige exigent pour fondre, sans changer de température, $3 \times 79 = 237$ calories. Et puisque $0^{kil},372$ de vapeur à 100°, en se condensant d'abord et s'abaissant ensuite jusqu'à zéro, dégagent précisément cette quantité de chaleur, il faut que l'on ait l'égalité :

$$0,372\,\lambda' + 0,372 \times 100 = 237.$$

On déduit de cette équation la valeur λ' :

$$\lambda' = \frac{237 - 37,2}{0,372} = 537,1.$$

Ainsi, la chaleur latente de fusion de la glace est 79. Et la chaleur latente de vaporisation de l'eau est 537.

14° Problèmes sur l'hygrométrie.

Volume occupé par une masse d'air qui pèse $16^{gr},14$, *et qui, étant à la pression* 0,77, *est saturé de vapeur d'eau à* + 20°. — Sachant qu'un volume d'air saturé de vapeur d'eau à 20° et sous la pression 0,77 pèse $16^{gr},14$, on demande quel est actuellement ce volume? On sait que la tension de la vapeur d'eau à 20° est $17^{mm},391$.

Représentons par V le volume occupé par la masse d'air dont il s'agit. La

formule générale qui comprend le poids de l'air sec et celui de la vapeur qu'il renferme est :

$$V\ 1{,}293 \times \frac{770 - 17{,}391 \times 0{,}375}{760(1 + 0{,}00367 \times 20)} = 16^{gr},14.$$

On en déduit successivement :

$$V\ 987{,}177 = 13166{,}754,$$

$$V = \frac{13166{,}754}{987{,}177} = 13^{lit},337.$$

Ainsi, le volume occupé par l'air humide dans les conditions de l'énoncé est $13^{lit},337$.

Volume occupé par une masse d'air qui, étant à + 20°, et ayant un état hygrométrique égal à 0,80, *contient* 1 *kilogramme de vapeur d'eau*. — Quel est le volume d'air qui, étant à + 20°, et ayant un état hygrométrique égal à 0,80, contiendrait un kilogramme de vapeur d'eau?

F = la tension de la vapeur d'eau = 17,3.

E = l'état hygrométrique = 0,80.

Soit V ce volume. Il est évident qu'il est le même que celui de la vapeur d'eau à laquelle est dû l'état hygrométrique égal à 0,80. Or, le volume de celle-ci est facile à déterminer, puisqu'on a, pour cela, toutes les données nécessaires. La formule générale qui se rapporte à cette détermination est :

$$V\ 1{,}293 \times \frac{FE}{760\ (1 + at)} \times 0{,}625 = P.$$

Cette formule exprimée en nombres donne :

$$V\ 1{,}293 \times \frac{17{,}3 \times 0{,}80}{760(1 + 0{,}00367 \times 20)} \times 0{,}625 = 1000^{gr}.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$V\ 11{,}18445 = 815784{,}000,$$

$$V = \frac{815784{,}000}{11{,}18445} = 72{,}939^{lit}.$$

Ainsi, le volume d'air qui contiendrait 1 kilogramme de vapeur d'eau à + 20°, et qui aurait un état hygrométrique égal à 0,80 serait de 72939 litres ou de 72 mètres cubes 939 litres.

Volume occupé par un poids donné d'air à un état hygrométrique donné. — Quel est le volume occupé à 30° et sous la pression 760^{mm} par 3 grammes d'air dont l'état hygrométrique est 0,66?

Représentons ce volume par V.

Le poids de la vapeur seule est représenté par :

$$V\,1{,}293 \times \frac{FE}{760\,(1+at)} \times 0{,}625.$$

Le poids de l'air seul est représenté de même par :

$$V\,1{,}293 \times \frac{760 - FE}{760\,(1+at)}.$$

En faisant la somme de ces deux poids et la mettant en équation avec 3 grammes on a :

$$V\,1{,}293 \times \frac{760 - FE + FE \times 0{,}625}{760\,(1+at)} = 3^{gr}.$$

Cette formule correspond évidemment à celle-ci :

$$V\,1{,}293 \times \frac{760 - FE\,0{,}375}{760\,(1+0{,}00367 \times 30)} = 3^{gr}.$$

En mettant à la place de FE sa valeur ordinaire $31^{mm},5 \times 0{,}66 = 20^{mm},79$ et effectuant le calcul, on a les équations successives :

$$V\,972{,}607 = 2531{,}028,$$

$$V = \frac{2531{,}028}{972{,}607} = 2^{lit},6023.$$

Ainsi, dans les conditions de l'énoncé, l'air occupe un volume de $2^{lit},6023$.

Connaissant l'état hygrométrique de l'air, en déduire le poids de vapeur contenue dans 1 mètre cube de cet air. — Quel est le poids de vapeur d'eau contenue dans 1 mètre cube d'air humide dont la température est 20° et l'état hygrométrique 0,3...? Quel est aussi le poids de l'air humide lui-même, sachant que sa force élastique totale est de $0^{m},756$...? La tension maxima de la vapeur d'eau à 20° est $17^{mm},39$; la densité de la vapeur d'eau est 0,622.

Représentons par p le poids de la vapeur. On a, d'après la formule ordinaire,

$$p = V\,1{,}293 \times 0{,}622 \times \frac{FE}{760 \times (1+at)},$$

laquelle, transformée en nombres, donne :

$$p = 1000 \times 1{,}293 \times 0{,}622 \times \frac{17{,}39 \times 0{,}3}{760\,(1 + 0{,}00367 \times 20)}.$$

En effectuant le calcul, on trouve :

$$p = \frac{4195{,}751}{815{,}784} = 5^{gr},143.$$

Représentons maintenant par P le poids de l'air humide; on a de même, d'après la formule ordinaire,

$$P = V\ 1{,}293 \times \frac{756 - FE\ 0{,}378}{760\,(1 + at)}.$$

En effectuant le calcul, on trouve :

$$P = \frac{974958{,}204}{815{,}784} = 1195^{gr}{,}117.$$

Ainsi, dans les conditions de l'énoncé :

Le poids p de la vapeur est $5^{gr},143$.

Le poids P de l'air humide est $1195^{gr},117$.

Connaissant le poids de vapeur contenue dans 1 mètre cube d'air à + 20° en déduire l'état hygrométrique de cet air. — Dans 1 mètre cube d'air à 20° on a trouvé $11^{gr},56$ de vapeur. Quel est le degré d'humidité de cet air...? On sait qu'à 20° la tension maxima F de la vapeur est $17^{mm},4$.

Soit E l'état hygrométrique cherché. La formule générale qui s'applique à la détermination du poids P de la vapeur contenue dans un volume V d'air humide est :

$$P = V \times 1{,}293 \times 1{,}625 \times \frac{FE}{760(1 + at)}.$$

En mettant à la place des lettres les valeurs qui leur correspondent, on a, dans le cas actuel :

$$11^{gr}{,}56 = 1000 \times 1{,}293 \times 0{,}625 \times \frac{17{,}4 \times E}{760\,(1 + 0{,}00367 \times 20)}.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$14061{,}375 \times E = 9430{,}463,$$

$$E = \frac{9430{,}463}{14061{,}375} = 0{,}67.$$

Ainsi, l'air dont il s'agit aurait un état hygrométrique représenté par 0,67.

Variation qu'un gaz éprouve dans son volume quand on lui fait perdre la vapeur d'eau qu'il renferme. — Un gaz saturé d'humidité occupe un volume de 4500 centimètres cubes sous la pression 759 millimètres. La vapeur d'eau qu'il renferme a une tension de 12,699. On dessèche complétement ce gaz sans changer sa température, et on remarque que la pression qu'il supporte est égale à 748 millimètres. Quel est son nouveau volume?

La pression 759 à laquelle se trouve primitivement le gaz humide, doit-être considérée comme la somme des deux pressions supportées séparément

par le gaz sec et par la vapeur qu'il renferme. Et puisque celle-ci, d'après l'enoncé, a une tension de $12^{mm},699$, c'est que le gaz seul supporte une pression $759 - 12,699 = 746,301$.

La question se réduit alors à une simple application de la loi de Mariotte; car il ne s'agit plus que de savoir ce que deviennent 4500 centimètres cubes de gaz lorsqu'ils passent de la pression 746,301 à la pression 748. On a alors en représentant le nouveau volume par V :

$$V = 4500^{cc} \times \frac{746,301}{748} = 4489^{cc},7.$$

Ainsi, dans les nouvelles conditions où il se trouve placé, le gaz occupe un volume égal à $4489^{cc},7$.

Poids de 1 mètre cube d'air à un état hygrométrique connu. — Quel est à 30° et à 770^{mm} le poids de 1 mètre cube d'air dont l'état hygrométrique est 0,75?

Représentons ce poids par P; il sera donné par la formule:

$$P = 1000 \times 1^{gr},293 \times \left(\frac{770 - 31,5 \times 0,75 \times 0,375}{760\,(1 + 0,00367 \times 30)}\right).$$

On en déduit :

$$P = 1293^{gr} \times \frac{761,14}{843,676} = 1166^{gr},5.$$

Par conséquent, 1 mètre cube d'air dans les conditions indiquées pèserait $1166^{gr},5$.

Nous avons admis $0^{m},0315$ comme représentant la force élastique maximum de la vapeur d'eau à 30° et 0,625 comme exprimant la densité de la vapeur d'eau dans les conditions normales.

Poids d'un volume déterminé d'air ramené aux conditions normales. — Un certain volume d'air, complétement saturé d'humidité, à la température de 18° et sous la pression de 0780^{mm}, pèse $16^{gr},25$. On demande quel serait le poids de ce même volume d'air, s'il était sec, à zéro et à 0760^{mm}? La force élastique de la vapeur d'eau à 18° est 15^{mm}.

Cherchons d'abord quel est le poids x de vapeur contenue dans les $16^{gr},25$ d'air humide. Nous aurons pour les poids séparés :

$$\text{Air seul.... } 16,25 - x = V\,1,293 \times \frac{780 - 15}{760\,(1 + at)}.$$

$$\text{Vapeur seule.... } x = V\,1,293 \times \frac{15}{760\,(1 + at)} \times 0,625.$$

En divisant membre à membre la première équation par la seconde, et simplifiant, on a :

$$\frac{16,25 - x}{x} = \frac{780 - 15}{15 \times 0,625}.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$152{,}344 - x\,9{,}375 = x\,765,$$

$$x = \frac{152{,}344}{774{,}375} = 0{,}1967.$$

Le poids de la vapeur seule étant $0^{gr},1967$, celui de l'air également seul est $16{,}25 - 0{,}1967 = 16{,}0533$.

La question se réduit alors à chercher combien pèserait à zéro et à 0,760 un certain volume d'air sec qui, à 18° et à 765^{mm}, pèse $16^{gr},0533$. En représentant ce poids par P, il serait donné par la relation :

$$P = 16^{gr},0533 \times \frac{760\,(1 + 0{,}00367 \times 18)}{765} = 17^{gr},002.$$

Par conséquent l'air saturé d'humidité à 18° et à 0,765 pèserait, s'il était ramené aux conditions normales de sécheresse, de température et de pression, et s'il conservait le même volume, $17^{gr},002$ au lieu de $16^{gr},0533$.

Poids de vapeur qui doit se déposer quand un volume connu d'air, ayant un état hygrométrique determiné, passe de + 20° à 0°. — Un espace de 1 mètre cube de capacité, entretenu à la température de 20°, renferme de l'air humide dont l'état hygrométrique est 0,75. La température venant à s'abaisser jusqu'à zéro, on demande quel est le poids de la vapeur qui se déposera ? La tension maximum de la vapeur est à 20° de $17^{mm},391$, et à 0°, de $4^{mm},6$; la densité de la vapeur est 0,622.

Soit p le poids de la vapeur contenue dans l'air à 20°; on a, d'après la formule ordinaire,

$$p = 1000 \times 1{,}293 \times 0{,}622 \times \frac{17{,}391 \times 0{,}75}{760 \times (1 + 0{,}00367 \times 20)}.$$

Le calcul effectué donne $p = 12^{gr},855$.

Soit maintenant p' le poids de la vapeur contenue dans l'air à zéro. Il est à remarquer qu'ici l'air est saturé, et que, par conséquent, on a :

$$f = F = 4^{mm},6.$$

On peut donc écrire :

$$p' = 1000 \times 1{,}293 \times \frac{4^{mm},6}{760}.$$

Le calcul effectué donne $p' = 4^{gr},867$.

Le poids de la vapeur qui s'est déposée par suite de l'abaissement de température est nécessairement représenté par la différence $p - p'$ entre le poids de la vapeur que l'air renfermait à + 20° et celui de la vapeur qu'il retient à zéro. Si donc on représente ce poids par x, on a :

$$x = 12{,}855 - 4{,}867 = 7^{gr},988.$$

Ainsi, le poids de vapeur qui s'est condensée par suite de l'abaissement de la température est $7^{gr},988$.

Poids de vapeur qui se dépose par le refroidissement d'une masse d'air saturée. Diminution qu'éprouve le volume de l'air. —100 mètres cubes d'air, saturés d'humidité à 30°, sont refroidis à 10° et restent saturés pour cette température. La pression que l'air supporte dans les deux cas est la même et égale à 760°. On demande quel est le volume que l'air possède dans la seconde condition, et quel est le poids de la vapeur qui s'est déposée par refroidissement? Les tensions maxima de la vapeur d'eau à $+30°$ et à $10°$ sont respectivement $0^m,0315$ et $0^m,0095$.

Cherchons d'abord quel serait le volume V occupé par la masse d'air dont il s'agit, si elle était sèche, à zéro et à 760. On aurait évidemment :

$$V = 100 \times \frac{760 - 31,5}{760\,(1 + 0,00367 \times 30)} = 86^{cc},348.$$

Cherchons maintenant ce que deviendrait ce volume V si l'air, étant porté à la température de 10°, venait à se saturer d'humidité, tout en conservant la pression 760. Il est évident que le nouveau volume V′ serait :

$$V' = 86,348 \times \frac{760}{760 - 9,5} \times (1 + 0,00367 \times 10) = 90^{cc},65.$$

Tel serait donc le volume cherché.

Quant au poids de la vapeur déposée par le fait du refroidissement, il est nécessairement représenté par la différence qui existe entre le poids p de la vapeur que contenait primitivement l'air à $+30°$ et le poids p' de la vapeur retenue par l'air à $+10°$.

Or, on a, d'après la formule ordinaire,

$$p = 100 \times 1293 \times 0,625 \times \frac{31,5}{760\,(1 + 0,00367 \times 30)} = 3017^{gr},264;$$

$$p' = 90,65 \times 1293 \times 0,625 \times \frac{9,5}{760\,(1 + 0,00367 \times 10)} = 883^{gr},289.$$

La différence $3017^{gr},264 - 883^{gr},289 = 2133^{gr},975$ représente évidemment le poids de vapeur déposée.

Connaissant le poids d'une masse d'air saturé d'humidité que possède le volume V à t° et à H, déduire le poids qu'elle posséderait si, conservant le volume V, elle était sèche, à zéro et à 760^mm. — Une masse d'air saturé d'humidité à 18° et à 780^{mm} pèse $16^{gr},25$ et occupe un volume V. On demande quel serait son poids P si, complétement dépouillée de son humidité, elle occupait le même volume V à zéro et à 760? La tension maxima de la vapeur à 18° est $0^m,01535$.

Déterminons d'abord la valeur de V; elle est donnée par la formule suivante, qui est la formule ordinaire,

$$V\ 1{,}293 \times \frac{(780 - 15{,}35 \times 0{,}375)}{760\ (1 + 0{,}00367 \times 18)} = 16^{gr}{,}25.$$

On trouve ainsi, en effectuant le calcul,

$$V = \frac{13165{,}841}{1001{,}097} = 13^{lit}{,}151.$$

Tel est le volume qu'occupe l'air humide à 18° et à 780^{mm}, et tel est aussi le volume dont on demande le poids quand il ne contient que de l'air sec à zéro et à 760^{mm}.

Or, puisqu'un seul litre d'air sec à zéro et à 760^{mm} pèse 1,293, il est évident que 13^{lit},151 d'air dans les mêmes conditions pèseront 13,151 × 1,293. On aura donc pour le poids cherché :

$$P = 13^{lit}{,}151 \times 1^{gr}{,}293 = 17^{gr}{,}004.$$

Mélange de deux masses d'air différant à la fois par le volume, la température et l'état hygrométrique. Déduire la température du mélange et son état hygrométrique. — On mélange deux masses d'air, l'une de 40 mètres cubes à + 15°, à demi saturation, sous la pression 765^{mm}, l'autre de 35 mètres cubes à + 12°, au tiers de la saturation et sous la pression 781^{mm}. Quelle sera la température du mélange et son état hygrométrique? On admettra que la vapeur d'eau a une chaleur spécifique double de celle de l'air, et que les tensions maxima de la vapeur d'eau à 15° et à 12° sont respectivement 12^{mm},7 et 10^{mm},46.

Déterminons d'abord le poids de l'air sec et de la vapeur dans chacune des deux masses d'air humide.

PREMIÈRE MASSE D'AIR.

Air sec .... $40 \times 1293 \times \dfrac{765 - 6{,}35}{760 \times (1 + 0{,}00367 \times 15)} = 48934^{gr},$

Vapeur... $40 \times 1293 \times 0{,}622 \times \dfrac{6{,}35}{760 \times (1 + 0{,}00367 \times 15)} = 254^{gr}{,}8.$

DEUXIÈME MASSE D'AIR.

Air sec .... $35 \times 1293 \times \dfrac{781 - 3{,}49}{760 \times (1 + 0{,}00367 \times 12)} = 44344^{gr},$

Vapeur.... $35 \times 1293 \times 0{,}622 \times \dfrac{3{,}49}{760 \times (1 + 0{,}00367 \times 12)} = 123^{gr}{,}8.$

Pour connaître la température x du mélange, il faut poser :

Chaleur perdue :

$$(48934 \times c + 254,8 \times 2\, c) \times (15 - x).$$

Chaleur gagnée :

$$(44344 \times c + 123,8 \times 2\, c) \times (x - 12).$$

En égalant et déduisant la valeur de x, on a :

$$x = 13^{\circ},6.$$

On trouve, en consultant la table des forces élastiques, que la tension maximum F qui correspond à $13^{\circ},6$ est $11^{mm},57$. On en déduit que le poids P de vapeur qui peut saturer un volume d'air de 75 mètres cubes à $13^{\circ},6$ est :

$$P = 75 \times 1293 \times 0,622 \times \frac{11,57}{760\,(1 + 0,00367 \times 13,6)} = 874^{gr},5.$$

La somme des poids trouvés par expérience dans la première et la seconde masse étant $254,8 + 123,8 = 378,6$, on a pour l'état hygrométrique E du mélange :

$$E = \frac{378,6}{874,5} = 0,433.$$

Pression que possède un poids donné de vapeur d'eau répandue dans un volume déterminé d'air atmosphérique. — Dans 1 mètre cube d'air sec à la température de 10°, on introduit 2 grammes d'eau qui se réduisent complétement en vapeur. On demande quelle est la pression de la vapeur répandue dans cet espace, sachant que la densité de la vapeur d'eau est 0,62 de celle de l'air et que le poids de 1 mètre cube d'air sec à zéro et à 760^{mm} est de $1^{kil},29$?

Soit f la pression cherchée. La question proposée revient à celle-ci : Quelle est la force élastique f que possèdent 2 grammes de vapeur d'eau occupant le volume de 1000 litres à la température de + 10° ?

La formule générale qui lie entre eux les divers éléments de cette question est :

$$P = V\, 1,29 \times \frac{f}{760} \times \frac{1}{1 + at} \times 0,62.$$

Mettant à la place des lettres les valeurs qui leur appartiennent dans l'énoncé, on a :

$$2^{gr} = 1000 \times 1,29 \times \frac{f}{760} \times \frac{1}{(1 + 0,00367 \times 10)} \times 0,62;$$

f étant seul inconnu, on en déduit sa valeur :

$$f = \frac{2 \times 760\,(1 + 0,00367 \times 10)}{1000 \times 1,29 \times 0,62} = 1^{mm},97.$$

Ainsi, la vapeur d'eau, dans les conditions de poids, de volume et de température fixées par l'énoncé du problème, aurait une force élastique f dont la valeur serait $1^{mm},97$.

Changement de volume qu'éprouve une masse d'air saturée à $t°$ quand elle passe à $t'°$, tout en conservant son état de saturation. — 12 litres d'air à $+10°$, sous la pression 760^{mm}, sont en contact avec de l'eau. On chauffe le tout à $50°$ sous la même pression, et l'air qui était saturé pour la température de $+10°$ se sature pour la température de $+50°$. On demande quel est le volume occupé dans le second cas? Les tensions maxima de la vapeur d'eau à $10°$ et à $50°$ sont respectivement $0^{m},00916$ et $0^{m},0920$.

Cherchons d'abord quel est le volume qu'occuperaient les 12 litres d'air s'ils étaient à l'état de siccité absolue, à la température zéro et à la pression 760^{mm}. Ce volume V serait donné par la formule ordinaire :

$$V = 12^{lit} \times \frac{760 - 9,16}{760 \times (1 + 0,00367 \times 10)} = 11^{lit},4356.$$

Cherchons maintenant ce que le volume V deviendrait si l'air sec qu'il représente venait à se saturer d'humidité à la température $50°$. Le volume définitif x ainsi obtenu serait précisément le volume cherché, et il aurait pour expression :

$$x = 11^{lit},4356 \times \frac{760}{760-92} \times (1 + 0,00367 \times 50) = 15^{lit},398.$$

Ainsi, dans les conditions de l'énoncé, l'air saturé de vapeur d'eau à $50°$ occuperait un volume représenté par $15^{lit},398$.

Modification qu'éprouve le volume d'une masse d'air saturée d'humidité à t' et à H, lorsqu'elle est saturée d'humidité à zéro et à 760^{mm}. — A la température de $30°$ et à 780^{mm}, une masse d'air saturée d'humidité occupe un volume de 10 mètres cubes. On demande ce que deviendra le volume saturé d'humidité à zéro et à 760^{mm}? Les tensions maxima de la vapeur d'eau aux températures $30°$ et zéro sont respectivement $31^{mm},548$ et $4^{mm},6$.

Cherchons d'abord quel est le volume V qu'occuperait la masse d'air, si elle était sèche, à zéro et à 760^{mm}. Le volume serait, d'après la formule ordinaire,

$$V = 10 \times \frac{780 - 31,548}{760\ (1 + 0,00367 \times 30)} = 8^{mc},8713.$$

Supposons maintenant que cette masse d'air sec qui, à zéro et à 760^{mm}, occupe un volume de $8^{mc},8713$, se sature de vapeur sans changer de température et de pression. Comme alors la vapeur supporte pour sa part $4^{mm},6$ de la pression commune, qui équivaut en totalité à 760^{mm}, il est évident que l'air seul en supporte plus que $760^{mm} - 4^{mm},6 = 755^{mm},4$.

On peut donc écrire, d'après la loi de Mariotte, que le volume cherché x est au volume V comme 760 est à 755,4 ; c'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$x = 8{,}8713 \times \frac{760}{755{,}4} = 8^{mc}{,}925.$$

Ainsi, une masse d'air qui, saturée d'humidité à 30° et à 780^{mm}, occupe un volume de 10 mètres cubes, n'occupe plus qu'un volume de 8^{mc},925 lorsqu'elle est saturée d'humidité à zéro et à 760^{mm}.

Modification qu'éprouve le volume d'une masse d'air lorsqu'elle change à la fois d'état hygrométrique, de température et de pression. — Étant donnés 4^{lit},5 d'un gaz saturé d'humidité à 15° sous la pression 759^{mm}, on demande le volume du gaz à 27° sous la pression 748^{mm}, en le supposant parfaitement sec? Tension de la vapeur à + 15° = 12^{mm},699.

Représentons par x le volume cherché, et déterminons d'abord quel serait le volume V si la pression était 748^{mm} et la température zéro. Le gaz étant saturé à + 15°, la pression qu'il supporte est 759 — 12,699. Le volume primitif doit donc être multiplié, à cause de la différence de pression, par le rapport $\frac{759-12{,}699}{748}$, et à cause de la différence de température par le rapport : $\frac{1}{1+15a}$.

On a ainsi :

$$V = 4{,}5 \times \frac{759 - 12{,}699}{748\,(1 + 0{,}00367 \times 15)} = 4^{lit}{,}255.$$

Cherchons maintenant ce que deviendrait le volume V si le gaz était porté de la température zéro à celle de + 27° ; ce serait évidemment :

$$x = 4^{lit}{,}255 \times (1 + 0{,}00367 \times 27) = 4^{lit}{,}676.$$

Par conséquent le volume du gaz sec à zéro et à 748^{mm} serait 4^{lit},676.

Modifications de volume qu'éprouve une masse d'air quand elle change de température, de pression et d'état hygrométrique. — Étant donnés 6^{lit},85 d'air saturé de vapeur d'eau à 11° et sous la pression 768^{mm}, on demande quel sera le volume de cet air desséché à + 15° et à la pression 750^{mm}? On sait qu'à 11° la tension de la vapeur d'eau à l'état de saturation est 0,010074.

Représentons par x le volume cherché. La pression initiale de l'air saturé est :

$$H - f = 768 - 10{,}074 = 757^{mm}{,}926.$$

Si, la température restant la même, la pression s'abaissait à 750^{mm}, le volume deviendrait :

$$6{,}85 \times \frac{757{,}926}{750}.$$

Si maintenant, la pression restant égale à 750^{mm}, la température venait à s'élever de 11° à 15°, c'est-à-dire de 4°, le volume deviendrait :

$$6{,}85 \times \frac{757{,}926}{750} \times (1 + 0{,}00367 \times 4).$$

Tel est, en effet, le volume cherché. En effectuant le calcul, on trouverait :

$$x = \frac{5268{,}008}{750} = 7{,}024.$$

Le volume de l'air desséché, à + 15° et à 750^{mm}, serait ainsi $7^{lit},024$.

Accroissement de volume et de poids que l'air éprouve en devenant plus humide. — 4 litres d'air primitivement sec, à 20° et à 770^{mm}, absorbent de la vapeur d'eau en quantité telle que leur état hygrométrique devient 0,75. La pression et la température ne changent pas. On demande quel accroissement de volume et de poids l'air éprouvera? La tension maxima de la vapeur à 20° est $0^{m},0175$.

Déterminons d'abord le poids P de l'air sec avant l'absorption de la vapeur. Il est donné par la relation suivante :

$$P = 4 \times 1{,}293 \times \frac{770}{760\,(1 + at)} = 4^{gr},88173.$$

Cherchons ensuite l'accroissement de volume qu'il subit par le seul fait de l'absorption de la vapeur. Représentons par x cet accroissement de volume. Puisqu'aucun changement ne survient ni dans la température, ni dans la pression, on peut poser comme nouvelle équation, relative au poids de l'air sec qui n'a pas changé,

$$(4 + x) \times 1{,}293 \times \frac{770 - 17{,}5 \times 0{,}75}{760(1 + 0{,}00367 \times 20)} = 4{,}88173.$$

On en déduit successivement :

$$4{,}79853 + 1{,}19963\ x = 4{,}88173,$$

$$x = \frac{0{,}08320}{1{,}19963} = 0^{lit},069.$$

Le nouveau volume étant ainsi $4^{lit},069$, le poids p de la vapeur absorbée sera :

$$p = 4^{lit},069 \times 1{,}293 \times \frac{17{,}5 \times 0{,}75}{760(1 + 0{,}00367 \times 20} \times 0{,}625 = 0^{gr},052.$$

Ainsi, dans les conditions du problème, l'accroissement de volume sera $0^{lit},069$; l'accroissement du poids sera $0^{gr},052$.

Mesure d'un volume de gaz en tenant compte de son état hygrométrique. Température à laquelle il faut élever de l'air parfaitement sec pour qu'il ait

la même densité qu'un air humide à un état hygrométrique donné. — A un moment donné, le baromètre marque 758^{mm}, le thermomètre $+20°$, l'hygromètre de Saussure, 70°. A quelle température faudrait-il amener de l'air parfaitement sec pour que, sous la même pression, sa densité fût égale à celle de l'air humide dont il vient d'être question? La tension maximum de la vapeur d'eau à $+20°$ est $17^{mm},4$, et la fraction de saturation correspondant à 70° de l'hygromètre de Saussure est 0,472.

Soit $t°$ la température cherchée. Pour que la condition du problème soit satisfaite, il faut que 1 litre d'air sec à $t°$ pèse autant que 1 litre d'air humide à 20°.

Le litre d'air humide pèse :

$$1^{gr},293 \times \frac{758 - 17,4 \times 0,472 \times 0,378}{760\,(1 + 0,00367 \times 20)} = 1^{gr},196.$$

Le litre d'air sec à $t°$ pèse :

$$1,293 \times \frac{758}{760\,(1 + 0,00367 \times t)}.$$

Il faut donc que l'on ait l'égalité :

$$1,293 \times \frac{758}{760\,(1 + 0,00367 \times t)} = 1,196.$$

De cette équation, on déduit successivement :

$$980,094 = 908,960 + 3,336 \times t,$$

$$t = \frac{71,134}{3,336} = 21°,3.$$

Ainsi il faudra, la pression restant la même et égale à 758^{mm}, que l'air sec soit porté à la température de 21°,3 pour que sa densité soit égale à celle de l'air humide dont la température est 20°, et l'état hygrométrique 0,472.

Mélange de deux masses d'air différant à la fois par le volume, la température et l'état hygrométrique. Connaissant le volume et la température de ce mélange, en déduire l'état hygrométrique. — Une masse d'air, qui occupe 50 mètres cubes à la température de 5° et dont la fraction de saturation est 0,572, se mélange à une autre masse d'air dont le volume est 75 mètres cubes, la température 15°, et la fraction de saturation 0,480. Le volume du mélange est 125 mètres cubes, et la température de 11°. Quelle sera la fraction de saturation du mélange? Les tensions maxima de la vapeur d'eau à 5°, 15° et 11° sont respectivement $6^{mm},53$, — $12^{mm},70$, — $9^{mm},79$.

Dans la première masse d'air qui occupe un volume de 50 mètres cubes à $+5°$, la force élastique de la vapeur d'eau est, avant le mélange,

$$f = FE = 0,572 \times 6,53 = 3^{mm},735.$$

Comme, après le mélange, la masse d'air prend un volume de 125 mètres cubes et une température de 11°, la force élastique f devient :

$$f = 3{,}735 \times [1 + 0{,}00367 \times (11^{\circ} - 5^{\circ},] \times \frac{50}{125} = 1^{mm},527.$$

Dans la seconde masse d'air qui occupe un volume de 75 mètres cubes à + 15°, la force élastique f' de la vapeur d'eau qu'elle renferme est :

$$f' = FE = 0{,}48 \times 12{,}7 = 6^{mm},096.$$

Et comme, après le mélange, le volume devient 125 mètres cubes et la température 11°, la force élastique f' devient, d'après la loi de Mariotte,

$$f'' = 6{,}096 \times [1 - 0{,}00367 \times (15^{\circ} - 11^{\circ})] \times \frac{75}{125} = 3{,}604.$$

Or, la force élastique de la vapeur d'eau dans le mélange doit être la somme des forces élastiques isolées, en sorte que l'on doit avoir pour cette force élastique :

$$f^{\text{IV}} = 1{,}527 + 3{,}604 = 5{,}131.$$

D'après cela, l'état hygrométrique E^{IV} du mélange sera donné par l'équation :

$$E^{\text{IV}} = \frac{f^{\text{IV}}}{F^{\text{IV}}} = \frac{5{,}131}{9{,}790} = 0{,}524.$$

Accroissement de poids qu'éprouve un tube à ponce sulfurique quand on y fait passer un volume déterminé d'air saturé d'humidité, à la température t° et à la pression H. — On fait passer dans un tube en U, rempli de ponce sulfurique, 20 litres d'air à 20° sous la pression 760^{mm}, et saturé d'humidité. On demande quel est l'accroissement de poids que le tube éprouvera en supposant que le gaz en sorte complétement desséché. La tension maxima de la vapeur d'eau à 20° est 0^{m}, 0175.

La question posée par l'énoncé de ce problème revient à celle-ci : Quel est le poids p de la vapeur d'eau contenue dans 20 litres d'air complétement saturé d'humidité à + 20° et à 760^{mm} ?

D'après la formule ordinaire, ce poids est :

$$p = 20 \times 1{,}293 \times 0{,}625 \times \frac{17{,}5}{760\,(1 + 0{,}00367 \times 20)}.$$

En effectuant le calcul, on trouve :

$$p = \frac{282{,}844}{815{,}784} = 0^{gr},\ 347.$$

L'augmentation de poids que le tube à ponce sulfurique éprouverait serait donc 0^{gr}, 347.

Mesure de l'état hygrométrique de l'air par le procédé de l'hygromètre chimique. — Dans un tube en U, contenant de la ponce sulfurique, on fait passer 1 mètre cube d'air à la température de + 15°, qui en sort complétement desséché. Le tube en U, pesé avant et après l'expérience, accuse après le passage de l'air un excès de poids de $3^{gr},95$. On demande l'état hygrométrique de l'air. La tension maxima de la vapeur d'eau à + 15° est $12^{mm},69$.

Soit E l'état hygrométrique cherché. La formule générale qui s'applique à la détermination du poids d'un volume déterminé de vapeur est :

$$P = V\,1{,}293 \times 0{,}622 \times \frac{FE}{760\,(1 + at)}.$$

En mettant cette formule en nombres, d'après les données fournies par l'énoncé du problème, on a :

$$3{,}95 = 1000 \times 1{,}293 \times 0{,}622 \times \frac{12{,}69 \times E}{760\,(1 + 0{,}00367 \times 15)}.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$3167{,}26 = 10205{,}88 \times E,$$

$$E = \frac{3167{,}26}{10205{,}88} = 0{,}310.$$

Ainsi, l'air qui a passé sur la ponce sulfurique avait un état hygrométrique représenté par 0,310.

Diminution de volume que l'air humide éprouve quand on l'agite avec l'acide sulfurique. Augmentation de poids éprouvée par cet acide. — 3 litres d'air à 30° et à 760^{mm} ont un état hygrométrique égal à 0,75. On les agite avec de l'acide sulfurique concentré, et on demande ce que devient, après l'agitation, le volume de gaz, toujours sous la même pression et à la même température. On demande, en outre, quel sera l'accroissement de poids éprouvé par l'acide sulfurique. La tension maxima de la vapeur d'eau à 30° est $0^{m},0315$.

Soit x le volume que prend l'air après sa dessiccation ; comme c'est la même masse d'air, et que la température ne change pas, les volumes 3000 centimètres cubes et x doivent être en raison inverse des pressions supportées ; en sorte qu'on doit avoir :

$$x : 3000^{cc} :: 760 - 31{,}5 \times 0{,}75 : 760,$$

d'où :

$$x = \frac{2209{,}125}{760} = 2905^{cc}.$$

Pour connaître l'accroissement de poids éprouvé par l'acide sulfurique, il suffit de chercher combien pèsent 3000 centimètres cubes de vapeur d'eau à la

pression $31^{mm},5 \times 0,75$ et à la température $+30°$. Le poids p de cette vapeur est représenté par l'expression :

$$p = 3000 \times 1,293 \times \frac{31,5 \times 0,75 \times 0,625}{760\,(1 + 0,00367 \times 30)}.$$

En effectuant le calcul, on trouve $67^{mg},89$.

Ainsi, en desséchant le gaz au moyen de l'acide sulfurique concentré, et en admettant que ce gaz reste à la même température et à la même pression, son nouveau volume sera 2905 centimètres cubes au lieu de 3000 centimètres cubes, et le poids de la vapeur qu'il aura perdue et que l'acide sulfurique aura absorbée sera $67^{mm},89$.

PRINCIPE D'ARCHIMÈDE *appliqué à l'air humide. Perte de poids qu'éprouve un ballon de verre plongé dans un air humide.* — Quelle est la perte de poids qu'éprouve un ballon de verre, dont le volume extérieur est de 10 litres, par le fait de son immersion dans un air dont la température est 20°, la pression 780^{mm} et l'état hygrométrique 0,75? La tension maxima de la vapeur d'eau à 20° est $0^{m},0174$.

La perte de poids éprouvée par le ballon est précisément égale au poids de 10 litres d'air dans les conditions de l'énoncé. Représentons ce poids par P. D'après la formule générale, applicable au poids de l'air humide, on a, dans les circonstances actuelles :

$$P = V\,1,293 \times \frac{780 - FE\,0,375}{760\,(1 + at)}.$$

Mettant à la place de V son égal qui est 10 litres et à la place de FE son égal qui est $17^{mm},4 \times 0,75 = 13^{m},05$, on a l'équation nouvelle :

$$P = 10 \times 1,293 \times \frac{780 - 13,05 \times 0,375}{760\,(1 + 0,00367 \times 20)}.$$

On en déduit pour la valeur de P :

$$P = \frac{10021,043}{815,784} = 12^{gr},283.$$

Ainsi, la perte de poids épouvée par le ballon serait de $12^{gr},283$.

Application combinée de la loi de Mariotte et de l'état hygrométrique de l'air. — Pression intérieure dans un vase de capacité connue lorsqu'on y introduit un volume déterminé d'air sec et un excès d'eau. — Dans un vase vide d'une capacité de $2^{lit},02$, on a introduit d'abord 1 litre d'air sec sous la pression 760^{mm}, puis de l'eau en quantité telle qu'il en reste définitivement 20 centimètres cubes à l'état liquide. On demande la pression intérieure, en supposant que la température soit de 30° au moment de l'expérience, et que

le litre d'air sec ait été mesuré à cette température? La tension maxima de la vapeur d'eau à + 30° est $0^m,031$.

Remarquons d'abord que les 20 centimètres cubes d'eau qui se trouvent en excès et à l'état liquide dans le vase réduisent la capacité de celui-ci, et par suite le volume de l'air qu'il renferme, au chiffre exact de 2 litres ou 2000 centimètres cubes.

La pression x du mélange se compose de la pression de l'air sec qui, d'après la loi de Mariotte, est $760 \times \frac{1000}{2000} = 380$, et de la force élastique F de la vapeur d'eau qu'il renferme, laquelle, étant à saturation pour 30°, est égale à 31^{mm}. On a donc :

$$x = 760 \times \frac{1000}{2000} + 31^{mm} = 411^{mm}.$$

Ainsi la pression du mélange gazeux sera, dans les conditions de l'énoncé, 411 millimètres.

État hygrométrique des gaz. — *Un ballon dont la capacité à zéro est connue est rempli à + 20° d'hydrogène humide à 0,75. Quel est le poids de l'hydrogène et de la vapeur d'eau?* — Un ballon de verre dont la capacité est de 12 litres à zéro renferme à + 20° de l'hydrogène humide dont l'état hygrométrique est 0,75, la pression étant 770^{mm}. Quel est le poids du gaz et celui de la vapeur? La densité de l'hydrogène est 0,0688; le coefficient de dilatation du verre est 0,0000258. La tension maxima de la vapeur d'eau à + 20° est $0^m,0175$.

La capacité du ballon, étant 12 litres à zéro, est à + 20° de:

$$12 \times (1 + 0,0000258 \times 20) = 12^{lit},0062.$$

C'est donc là le volume occupé à + 20° par chacun des deux gaz.

La pression à laquelle se trouve la vapeur d'eau est :

$$FE = 17,5 \times 0,75 = 13^{mm},125.$$

Celle que supporte l'hydrogène dans le mélange est par conséquent:

$$770 - 13,125 = 756^{mm},875.$$

Quant au produit $760\,(1 + at)$, sa valeur dans le cas actuel est:

$$760\,(1 + 0,00367 \times 20) = 815,784.$$

On peut, d'après cela, poser les deux équations suivantes, qui donnent le poids p de la vapeur d'eau et le poids p' de l'hydrogène :

$$p = 12^{lit},0062 \times 1,293 \times 0,0625 \times \frac{13,125}{815,784} = 0^{gr},1561.$$

$$p' = 12^{l},0062 \times 1,293 \times 0,0688 \times \frac{756,875}{815,784} = 0^{gr},9909.$$

Ainsi, dans les conditions fixées par l'énoncé, on arrive aux résultats suivants :

Pour le poids de la vapeur......... $0^{gr},1561$.
— l'hydrogène....... $0^{gr},9909$.

ETAT HYGROMÉTRIQUE DES GAZ. — ***Poids d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau contenus dans une masse d'air humide dont le volume est donné par la forme prismatique rectangulaire de la chambre qui la renferme.*** — Une chambre ayant 6 mètres de longueur, 5 mètres de largeur et $2^m,50$ de hauteur est remplie d'air humide à la température de 15°. La pression est 0,76; l'état hygrométrique 0,75. On demande quel est le poids d'oxygène, d'azote et de vapeur d'eau qu'elle contient? La densité de l'oxygène est 1,1056; celle de l'azote est 0,9714. On suppose que l'air est formé de 20,8 d'oxygène et de 79,2 d'azote. La tension maxima de la vapeur d'eau à + 15° est $0^m,0127$.

Pour résoudre les trois points de cette question, il suffit d'appliquer à chaque gaz en particulier la formule que l'on applique ordinairement à l'air sec et à la vapeur. Il est à remarquer, d'ailleurs, que la vapeur d'eau est à la pression :

$$FE = 12,70 \times 0,75 = 9^{mm},525;$$

que l'oxygène est à la pression:

$$(760 - FE) \times 0,208 = 156^{mm},099;$$

qu'enfin l'azote est à la pression:

$$(760 - FE) \times 0,792 = 594^{mm},376.$$

D'un autre côté, le volume occupé par chaque gaz est évidemment celui de la chambre dans laquelle il est répandu, c'est-à-dire :

$$6^m \times 5^m \times 2^m,50 = 75^{mc}.$$

On peut donc poser les trois équations suivantes qui donnent les poids p, p', p'' de la vapeur d'eau, de l'oxygène et de l'azote :

$$p = 75 \times 1293 \times 0,625 \times \frac{9,525}{760(1 + at)} = 719;$$

$$p' = 75 \times 1293 \times 1,1056 \times \frac{156,099}{760(1 + at)} = 20872;$$

$$p'' = 75 \times 1293 \times 0,9714 \times \frac{594,376}{760(1 + at)} = 69829.$$

On a ainsi :

Pour le poids de la vapeur d'eau... $0^k,719$,
— de l'oxygène........ $20,872$,
— de l'azote.......... $69,829$.

Application combinée de l'état hygrométrique de l'air, de la loi de Mariotte et de la compression des vapeurs. Changement de volume qu'éprouve un air humide quand la pression à laquelle il est soumis dépasse celle qui correspond au point de saturation de la vapeur. — 2 litres d'air à demi saturé d'humidité à 30° et primitivement sous la pression H = 0,76 sont soumis sans changement de température à une pression de $3^m,04$. On demande ce que devient leur volume? On prendra pour la tension maxima de la vapeur d'eau à 30° le chiffre $0^m,0315$.

Puisque l'air, dans la première condition, ne contient que la moitié de la vapeur qu'il pouvait contenir s'il en était saturé, il en résulte que si cet air est soumis à une pression double, ce qui réduit son volume à moitié, la vapeur qu'il renferme devient saturante, et l'état hygrométrique qui était F 0,50 devient égal à F. A plus forte raison cet effet arrivera-t-il, si la pression est plus que doublée.

La question posée par l'énoncé du problème est donc une simple application de la loi de Mariotte, compliquée toutefois de cette circonstance que la pression due à la vapeur seule, qui est F 0,50 = $15^{mm},75$ dans le premier cas, est F = $31^{mm},5$ dans le second. Du reste, la température restant la même, il n'y a point à s'occuper du changement qu'elle pourrait apporter dans le volume des gaz.

On peut donc poser la proportion :

$$2^{lit} : x :: 3040^{mm} - 31^{mm},5 : 760^{mm} - 15^{mm},75.$$

On en déduit successivement :

$$x\ 3008,50 = 1488,50,$$

$$x = \frac{1488,50}{3008,50} = 0^{lit},494.$$

Il est à remarquer que ce résultat n'est pas absolument rigoureux. A partir du moment où, par la réduction de volume, la vapeur est devenue saturante et a atteint son maximum de tension, toute compression nouvelle a pour effet de la condenser sans changer la force élastique qu'elle possède et qui demeure invariable à $31^{mm},5$. Le calcul précédent ne tient pas compte du volume qu'occupait dans le mélange la vapeur ainsi condensée. Mais c'est une quantité réellement très-petite.

Modification de volume qu'éprouve l'air sec à zéro et à 760^{mm}, lorsqu'étant porté dans un eudiomètre à eau cet air se sature d'humidité, et s'élève à + 30°. — 15 litres d'air sec à zéro et à 760^{mm} sont introduits dans un eudiomètre à eau; ils y prennent la température de + 30° et se saturent d'humidité pour cette température. On demande ce que devient leur volume, la pression restant toujours égale à 760^{mm}? La tension maxima de la vapeur d'eau à + 30° est 0,0315.

Puisque, dans les deux cas, la pression est la même et égale à 760^{mm}, il est évident que, dans le premier cas, l'air supporte seul cette pression, tandis que, dans le second, il n'en supporte qu'une partie représentée par $H - f$ ou par $760 - 31{,}5 = 728{,}5$. Son volume doit donc varier en raison de cette circonstance et devenir, d'après la loi de Mariotte,

$$15 \times \frac{760}{728{,}5} = 15{,}648.$$

Mais le changement de pression n'est pas le seul que l'air ait éprouvé. La température qui était primitivement à zéro s'est élevée, d'après l'énoncé, à $+30°$. Le volume de l'air doit donc augmenter encore, et cela dans le rapport de 1 à $1 + a\,30$. On doit donc avoir :

$$15{,}648 \times (1 + 0{,}00367 \times 30) = 17^{lit},369.$$

Au lieu de partager l'opération en deux phases, et de faire deux corrections successives, on peut faire une correction unique d'après la formule :

$$V = 15 \times \frac{760}{760 - 31{,}5} + (1 \times 0{,}00367 \times 30) = 17^{lit},369.$$

Application des notions de l'hygrométrie au cas d'une analyse pratiquée au moyen de l'eudiomètre à eau. — A la température de 20° et sous la pression 760^{mm}, on a introduit sous un récipient de l'air sec et du gaz hydrogène saturé d'humidité ; ce mélange, porté dans l'eudiomètre à eau, s'est saturé de vapeur, et l'analyse a montré qu'il renfermait des volumes égaux d'air et d'hydrogène. Quelle était, d'après cela, la force élastique f de la vapeur sous le récipient? On sait qu'à $+20°$ la tension maxima de la vapeur d'eau est 17^{mm},4.

Représentons par v le volume qu'occupait l'air sec ramené à 760, et par v' le volume qu'occupait l'hydrogène humide ramené à la même pression. La vapeur d'eau ayant, d'après l'énoncé, une force élastique égale à 17^{mm},4 quand elle occupe le volume v', doit avoir la force élastique f quand elle occupe le volume $v' + v$. On peut donc poser, d'après la loi de Mariotte, la simple proportion $v' : v' + v :: f : 17^{mm},4$; d'où l'on tire :

$$\frac{v'}{v' + v} = \frac{f}{17{,}4}.$$

Cherchons maintenant à déterminer, au moyen des données eudiométriques, le rapport $\frac{v'}{v' + v}$; nous en déduirons facilement f.

Représentons par 1 le volume du mélange porté dans l'eudiomètre et saturé d'humidité. La tension de la vapeur étant 17^{mm},4, on peut considérer le volume des gaz secs comme étant $1 \times \frac{760 - 17{,}4}{760} = 0{,}977$. Dès lors, le volume v de l'air sec est $\frac{0{,}977}{2} = 0{,}4885$.

Celui de l'hydrogène humide v' restant égal à 0,500, à la place du rapport $\frac{v'}{v'+v}$ de la précédente équation on peut donc mettre le rapport :

$$\frac{0,500}{0,500+0,488}$$

et l'on a la relation :

$$\frac{0,500}{0,500+0,488}=\frac{f}{17,4}.$$

On en déduit :

$$0,988\,f=8,7,$$

d'où,

$$f=\frac{8,7}{0,988}=8^{mm},8.$$

Pouvoir diathermane des liquides. Résistance du galvanomètre thermo-électrique évaluée en longueur de fil normal. — Un couple thermo-électrique est mis en communication avec un galvanomètre au moyen de deux fils ayant chacun 5 mètres de longueur et $0^{mm},50$ de diamètre ; l'aiguille du galvanomètre est alors déviée de 12 degrés.

On enlève ces deux fils de communication et on les remplace par deux autres fils également en cuivre, ayant même diamètre que les précédents, mais une longueur double ; la déviation observée n'est plus que $9°,5$. On demande quelle est la résistance du galvanomètre, évaluée en longueur de fil normal ? (On supposera nulle la résistance du couple lui-même.)

Considérons comme fil normal le fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre, et appelons λ la longueur que ce fil devrait avoir pour offrir la même résistance que le galvanomètre dont il s'agit.

Cherchons d'un autre côté quelles seraient aussi les longueurs λ' et λ'' de ce fil normal qui correspondraient aux fils de communication successivement employés dans les deux expériences.

Puisque ces fils n'ont que $0^{mm},5$ de diamètre au lieu de 1 millimètre, leur section doit être quatre fois plus petite que celle du fil normal, et il faut alors que la longueur de celui-ci soit quatre fois plus grande pour que la résistance soit la même ; on a ainsi :

$$\lambda'=\frac{10}{(0,50)^2}=40 \qquad \lambda''=\frac{20}{(0,50)^2}=80.$$

Il est à remarquer maintenant que le courant du couple thermo-électrique traverse dans le premier cas $\lambda+\lambda'$, et dans le second cas $\lambda+\lambda''$. Et comme les intensités d'un même courant sont inversement proportionnelles aux longueurs de fil normal qu'il traverse, on doit avoir, en appelant i et i' les intensités successives du courant :

$$i:i'::\lambda+\lambda'':\lambda+\lambda'.$$

λ étant la seule inconnue, si l'on remplace les lettres par les valeurs qu'elles représentent, on a :

$$\lambda = \frac{9,50 \times 80 - 12 \times 40}{12 - 9,50} = 112.$$

La résistance que le galvanomètre oppose au passage du courant équivaut donc à celle qu'offriraient 112 mètres de fil normal.

15° Optique.

PHOTOMÉTRIE. — *Position que doit avoir un écran entre deux sources lumineuses d'intensité connue pour qu'il reçoive la même quantité de lumière de l'une et de l'autre.* — Deux sources de lumière A et B sont à 40 mètres de distance l'une de l'autre. L'intensité lumineuse de la source A est 16 fois plus grande que l'intensité lumineuse de la source B. A quelle distance, sur la ligne qui joint les deux lumières, faudra-t-il placer un écran pour qu'il soit également éclairé par l'une et par l'autre ?

Représentons par x la distance qui sépare l'écran de la source A ; lorsque la condition du problème est remplie on aura alors, d'après la loi bien connue des intensités photométriques $\frac{I}{I'} = \frac{D^2}{D'^2}$,

$$\frac{16}{x^2} = \frac{1}{(40 - x)^2}.$$

En extrayant la racine carrée de chacun des termes de cette équation, l'égalité subsiste et l'on a :

$$\frac{4}{x} = \frac{1}{40 - x}.$$

De cette équation simplifiée, on tire successivement :

$$4 \times 40 - 4 \times x = x \times 1 ;$$
$$160 - 4\,x = x \quad \text{ou} . \; 160 = 5\,x ;$$
$$x = \frac{160}{5} = 32.$$

C'est donc à 32 mètres de la source A, et par conséquent à 8 mètres de la source B qu'il faudra mettre l'écran pour qu'il reçoive de l'une et de l'autre la même quantité de lumière.

Intensité comparée de deux lumières d'après la distance à laquelle elles se trouvent d'un écran, derrière lequel elles projettent des ombres égales. — Un corps opaque est éclairé à la fois par une bougie et par une lampe placées dans des directions angulaires, la première à 1 mètre de distance, la seconde à 2m,50. Derrière le corps opaque se trouve un écran, et les deux ombres,

projetées sur cet écran, ont exactement la même intensité. On demande quel est le rapport d'intensité des deux lumières.

Représentons par 1 l'intensité lumineuse de la bougie, et par x celle de la lampe. Exprimons, d'ailleurs, en centimètres les distances auxquelles elles se trouvent de l'écran; on a, d'après la formule ordinaire,

$$\frac{1}{(100)^2} = \frac{x}{(250)^2}.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$10000\,x = 62500,$$

$$x = \frac{62,500}{10,000} = 6,25.$$

Ainsi, en représentant par 1 l'intensité de la bougie, celle de la lampe devra l'être par 6,25.

Intensité comparée de deux sources lumineuses, d'après la distance à laquelle elles se trouvent du pied de la baguette du photomètre de Rumford, lorsque les deux ombres projetées sur l'écran sont égales. — On veut apprécier le rapport d'intensité qui existe entre deux sources lumineuses en se servant du photomètre de Rumford. La source la moins vive étant placée à $0^m,85$ du pied de la baguette, c'est à $2^m,15$ qu'il faut placer l'autre source pour obtenir l'égalité parfaite des deux ombres. Quelle est, d'après cela, la valeur du rapport cherché ?

Prenons le centimètre comme unité de distance. L'intensité de la lumière A étant I à l'unité de distance devient $\frac{I}{(85)^2}$ à la distance $0^m,85$.

De même, l'intensité de la lumière B étant I' à l'unité de distance devient $\frac{I'}{(215)^2}$ à la distance $2^m,15$.

Et puisque, dans ces conditions de distance, les deux intensités I et i' sont égales, il faut que l'on ait :

$$\frac{I}{(85)^2} = \frac{I'}{(215)^2}.$$

On déduit de cette équation :

$$\frac{I}{I'} = \frac{7225}{46225} = 0,156.$$

Ainsi, l'intensité de la lumière B étant représentée par 1, celle de la lumière A doit l'être par 0,156. Si, au contraire, on représentait par 1 l'intensité de la lumière A, celle de la lumière B serait $\frac{46225}{7225} = 6,39$.

Point lumineux placé au centre d'une sphère creuse dont le rayon peut être augmenté. Affaiblissement qu'éprouve son intensité à raison de la

distance à laquelle s'exerce son action. — Un point lumineux placé au centre d'une sphère creuse dont le rayon est 2 mètres éclaire sa surface interne avec une intensité représentée par 100. On demande quelle serait cette intensité, si le rayon de la sphère avait 5 mètres?

Soit I l'intensité lumineuse correspondant au rayon de 2 mètres, et I′ l'intensité lumineuse correspondant au rayon de 5 mètres. Ces rayons expriment nécessairement les distances D et D′ auxquelles le point lumineux se trouve par rapport à la circonférence intérieure de la sphère creuse. On a, dès lors, d'après la relation bien connue entre les intensités et les distances, lorsqu'il s'agit d'une même source : les quantités de lumière reçues par une surface déterminée sont inversement proportionnelles aux carrés des distances de la surface à la source de lumière,

$$I : I' :: D'^2 : D^2;$$

d'où :

$$I' = \frac{I \times D^2}{D'^2}.$$

En remplaçant les lettres du second membre par les valeurs qui leur correspondent, on a :

$$I' = \frac{100 \times 4}{25} = 16.$$

Ainsi, si l'on représente par 100 la quantité de lumière reçue par chaque point d'un écran placé à la distance de 2 mètres, il faudra représenter par 16 la quantité de lumière reçue par chaque point de ce même écran lorsqu'il sera transporté à la distance de 5 mètres.

LENTILLES. — ***Distance à laquelle un petit objet doit être placé par rapport à une loupe pour qu'un myope puisse voir nettement son image virtuelle. Quel sera le grossissement?*** — Un myope pour lequel la distance de la vue distincte est $0^m,18$ se sert d'une loupe de $0^m,003$ de foyer. A quelle distance de la lentille devra-t-il placer un petit objet pour voir nettement l'image virtuelle de cet objet, et quel sera le grossissement?

En représentant par p la distance cherchée, par p' celle de l'objet à la lentille, et par f la distance focale principale, on a, d'après la formule des foyers conjugués virtuels, applicable au cas de la loupe,

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{p'} = \frac{1}{f}.$$

On déduit successivement de cette équation :

$$p'f - pf = pp' \qquad p'f = p\,(p' + f$$

$$p = \frac{p'f}{p' + f} = \frac{0,180 \times 0,003}{0,183} = 2,95.$$

C'est donc à $2^{mm},95$, c'est-à-dire à 5 centièmes de millimètre, en deçà du foyer principal de la lentille que le myope dont il s'agit devra placer le petit objet pour le voir distinctement.

Quant au grossissement, il est exprimé par le rapport entre les distances relatives de l'objet et de l'image. En représentant par 1 le diamètre de l'objet, et par x celui de son image agrandie par la loupe, on aura :

$$1 : x :: 2^{mm},95 : 180^{mm},$$

$$x = \frac{180,00}{2,95} = 61.$$

Le grossissement sera donc 61. Mais il sera d'autant plus grand, pour la même loupe, que l'observateur aura la vue plus longue.

FIN DES PROBLÈMES.

TABLEAUX ET DOCUMENTS DIVERS

Nous empruntons au *Codex médicamentarius* (1) et à quelques ouvrages spéciaux un certain nombre de tableaux dans lesquels se trouvent résumés plusieurs documents utiles à consulter.

Nous renvoyons les lecteurs aux traités de physique, de chimie générale et de chimie analytique pour l'étude des notions fondamentales dont ces tableaux impliquent la connaissance.

DENSITÉ DES CORPS SOLIDES QUI PEUVENT SUPPORTER L'IMMERSION DANS L'EAU

Métaux.

Aluminium	2,56
Antimoine	6,74
Argent	10,59
Bismuth	9,82
Bronze	8,64
Cadmium	8,70
Cobalt	8,50
Cuivre	8,86
Etain	7,29
Fer	7,63
Acier non écroui	7,82
Fonte de fer	7,20
Laiton	8,24
Manganèse	8, »
Nickel	8,64
Or forgé	19,36
Platine forgé	21,30
Plomb	11,34
Palladium	11,30
Rhodium	11,20
Zinc fondu	6,86
Zinc laminé	7,17

Métalloïdes.

Arsenic	5,80
Iode	4,95
Phosphore ordinaire	1,77
Phosphore amorphe	1,96
Soufre en canons	1,99
Soufre cristallisé	2,07
Succin	1,08

Divers.

Beurre	0,94
Bois de Chêne (cœur)	1,17
— de Chêne (le plus léger)	0,85
— de Frêne	0,74
— de Hêtre	0,85
— d'Orme	0,80
— de Peuplier	0,38
— de Sapin	0,66
— de Sassafras	0,48
— de Tilleul	0,60
Camphre	0,98
Caoutchouc	0,92
Cire	0,97
Corail	2,68
Cristal (Flint glass)	3,34
Cristal de roche (quartz)	2,81
Diamant	3,52
Glace fondante	0,93
Gypse	2,33
Houille compacte	1,33
Ivoire	1,92
Liége	0,24
Marbre	2,84
Porcelaine de Chine	2,38
— de Sèvres	2,14
Résine	1,70
Sable pur	1,90
Spath d'Islande	2,72
Spath fluor	3,19
Spath pesant	4,43
Verre (crown glass)	2,53
Verre de Saint-Gobain	2,49

(1) *Codex medicamentarius*, pharmacopée française. Paris, 1866.

DENSITÉ DES CORPS SOLIDES QUI NE PEUVENT SUPPORTER L'IMMERSION

Corps simples.

Potassium	0,86
Sodium	0,97

Matières diverses (1).

Poudre à canon	2,085
Poudre à mousquet	2,189
Fécule de pomme de terre	1,501
Poudre d'amidon	1,529
Poudre de bois de Chêne	1,505
Coton	1,949
Laine	1,614
Fil	1,792
Éponges	1,921

Sels cristallisés (2)

Acétate de Soude, $NaOC^4H^3O^3 + 6HO$	1,420
Acétate de Plomb, $PbOC^4H^3O^3 + 3HO$	2,496
Acide citrique, $C^{12}H^5O^{11}3HO + 2HO$	1,553
Acide oxalique, $C^2O^3,3HO$	1,629
Acide racémique, $C^8H^4O^{10},2HO + HO$	1,690
Acide tartrique, $C^8H^4O^{10} + 2HO$	1,739
Alun d'Ammoniaque, $AzH^4OSO^3,Al^2O^3 3SO^3 + 24HO$	1,653
Alun de Potasse, $KOSO^3,Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$	1,757
Alun de Soude, $NaOSO^3,Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$	1,567
Bicarbonate de Potasse, $KOCO^2,HOCO^2$	2,180
Bicarbonate de Soude, $NaOCO^2,HOCO^2$	2,163
Borate de potasse, $KO2BoO^3$	1,740
Borate de Soude, $NaO2BoO^3 + 10HO$	1,692
Carbonate de Soude, $NaOCO^2 + 10HO$	1,463
Chlorate de Potasse, $KOClO^5$	2,325
Chlorhydrate d'Ammoniaque, AzH^3,HCl	1,550
Chlorure de Baryum, $BaCl + 2HO$	3,081
Chlorure de Potassium, KCl	1,986
Chlorure de Sodium, $NaCl$	2,145
Chlorure de Strontium, $SrCl + 6HO$	1,921
Cyanure ferroso-potassique, $K^2Cy^2,FeCy + 3HO$	2,052
Cyanure ferrico-potassique, $K^3Cy^3Fe^2Cy^3$	1,817
Hyposulfite de Soude, $NaOS^2O^2 + 5HO$	1,672
Hyposulfite de Potasse, KOS^2O^2	2,590
Iodure de Potassium, KI	2,970
Nitrate d'Ammoniaque, $AzH^4OAzO^5 + 2HO$	1,723
Nitrate de Potasse, $KOAzO^5$	2,126
Nitrate de Soude, $NaOAzO^5$	2,265
Nitrate de Strontiane, SrO,AzO^5	2,305
Nitrate de Plomb, PbO,AzO^5	4,235
Nitrate de Baryte, BaO,AzO^5	3,404
Oxalate d'Ammoniaque, $AzH^3C^2O^3 + 2HO$	1,470
Oxalate de Potasse acide, $KOC^2O^3,HOC^2O^3 + 2HO$	1,836
Oxalate de Potasse neutre, $KOC^2O^3 + HO$	2,088
Oxalate de Soude, $NaOC^2O^3 + HO$	2,315
Phosphate d'Ammoniaque, $2(AzH^4O)PhO^5 + HO$	1,678

(1) Grassi, *Note sur l'emploi du voluménomètre* (*Jour. de ph. et de ch.*, 3e série, XI, 184).
(2) Buignet, *Densité des sels au voluménomètre* (*Jour. de ph. et de ch.*, 3e série, XL, 164).

Sels cristallisés (Suite).

Phosphate de Potasse, $KOPhO^5 + 4HO$	2,403
Phosphate de Soude, $2NaO,PhO^5 + 25HO$	1,550
Sulfate d'Ammoniaque, $AzH^4OSO^3 + HO$	1,750
Sulfate ammoniaco-magnésien, $MgOSO^3,AzH^4OSO^3 + 7HO$	1,762
Sulfate de Cadmium, $CdOSO^3 + HO$	2,939
Sulfate de Cuivre, $CuOSO^3 + 5HO$	2,302
Sulfate de Fer, $FeOSO^3 + 7HO$	1,902
Sulfate de Magnésie, $MgOSO^3 + 7HO$	1,675
Sulfate de Potasse, $KOSO^3$	2,572
Sulfate de Soude, $NaOSO^3 + 10HO$	1,471
Sulfate de Zinc, $ZnOSO^3 + 7HO$	1,957
Sulfite de Soude, $NaOSO^2 + 10HO$	1,561
Tartrate d'Ammoniaque, $2(AzH^4O)C^8H^4O^{10}$	1,523
Tartrate de Potasse acide, $KOHOC^8H^4O^{10}$	1,956
Tartrate de Potasse neutre, $2KO,C^8H^4O^{10} + 2HO$	1,960
Tartrate borico-potassique, $KOBo^2O^2,C^8H^4O^{10}$	1,832
Tartrate stibico-potassique (Emétique), $KOSb^2O^3,C^8H^4O^{10}2HO$	2,588
Tartrate de Soude, $2NaOC^8H^4O^{10},2HO + 2HO$	1,794
Tartrate de Potasse et de Soude, $KONaOC^8H^4O^{10} + 10HO$	1,790

DENSITÉ DES CORPS SOLIDES SOLUBLES DANS L'EAU

Gomme arabique (1)	1,468
Sucre candi (2)	1,606
Sucre de lait	1,543

Sels solubles (3).

Borax anhydre	2,367
— cristallisé, $NaO2BoO^3 + 10HO^3$	1,692
Carbonate de soude anhydre	2,509
Carbonate de soude cristallisé $NaOCO^2 + 10HO$	1,463
Chlorure de Baryum anhydre	3,750
Chlorure de Baryum cristallisé $BaCl + 2HO$	2,664
Chlorure de calcium anhydre	2,240
Chlorure de calcium cristallisé $CaCl + HO$	1,635
Chlorure de Potassium	1,994
Chlorure de Sodium	2,240
Chlorure de Strontium anhydre	2,960
Chlorure de Strontium cristallisé $SrCl + 6HO$	1,603
Hyposulfite de soude cristallisé $NaOS^2O^2 + 5HO$	1,670
Iodure de Potassium	3,056
Iodure de Plomb	6,384
Nitrate de Baryte, $BaOAzO^5$	3,200
Nitrate de Strontium anhydre	2,857
Nitrate de Strontium cristallisé $SrOAzO^5 + 5HO$	2,113
Nitrate de Chaux anhydre	2,240
Nitr. de Chaux cr., $CaOAzO^5 + 4HO$	1,780
Nitrate de Plomb	4,581
Nitrate de Potasse	2,126
Nitrate de Soude	2,260
Sulfate d'Ammoniaque cristallisé	1,798
Sulfate de Chaux anhydre	3,102
Sulfate de Chaux cr., $CaOSO^3 + 2HO$	2,331

(1) La gomme, en se dissolvant dans l'eau, donne lieu à une diminution de volume très-appréciable. Une solution contenant 100 grammes de gomme et 150 grammes d'eau distillée, possède une densité de 1,170. Or, si l'on calcule la densité théorique d'après la formule $vd + v'd' = (v + v') d''$, on trouve pour la valeur de d'' le chiffre 1,146 notablement plus faible que le chiffre 1,170 fourni par l'expérience. L'augmentation de densité, exprimée en centièmes de la densité théorique, est :

$$\frac{1,170 - 1,146}{1,146} = 2,094.$$

(2) La densité du sucre étant exprimée par 1,606, et celle du sirop ordinaire par 1,334, il en faut conclure que la dissolution du sucre dans l'eau n'est accompagnée d'aucun changement de volume. Soient en effet d la densité de l'eau, d' celle du sucre, et d'' celle du sirop. En supposant qu'il n'y ait ni contraction ni dilatation par le fait de la solution, on doit avoir $\frac{2}{d'} + \frac{1}{d} = \frac{3}{d''}$ et par suite $d'' = \frac{3\,dd'}{2d + d'}$; or, en effectuant le calcul, on trouve pour d'' la valeur 1,33 fournie par l'expérience.

(3) Les chiffres que nous donnons ici ont été déterminés par M. Filhol. (*Ann. Ch. et Physiq.*, 3e série, XXI, 417.)

Sels solubles.

Sulfate d'Alumine, cristallisé	1,569
Sulfate de Cuivre anhydre	3,530
Sulfate de Cuivre cristallisé $CuOSO^3 + 5HO$	2,286
Sulfate de fer anhydre	2,841
Sulfate de fer crist., $FeOSO^3 + 7HO$	1,904
Sulfate de Magnésie anhydre	2,628
Sulfate de Magnésie cristallisé $MgOSO^3 + 7HO$	1,751
Sulfate de Potasse	2,625
Sulfate de Soude anhydre	2,629
Sulfate de Soude cristallisé $NaOSO^3 + 10HO$	1,520
Sulfate de Zinc anhydre	3,400
Sulfate de Zinc cr., $ZnOSO^3 + 7HO$	2,036

Corps poreux.

Craie (carbonate de Chaux) :	
Densité apparente	1,600
Densité absolue	2,551
Magnésie anglaise (carbonate de Magnésie) :	
Densité calculée	1,293
Densité observée	2,966

DENSITÉ DES LIQUIDES USUELS (DIVERS AUTEURS).

Acétone	0,772
Acide acétique $C^4H^4O^4$	1,063
1 éq. Acide, 2 éq Eau	1,073
Acide chlorhydrique	1,170
— — saturé à froid	1,210
— — distillable	1,111
— cyanhydrique à 15°	0,694
1 éq. d'Acide, 3 éq. d'Eau, à 15°	0,864
Acide hyponitrique	1,451
Acide nitrique AzO^5HO	1,520
— nitrique $AzO^5 4HO$	1,422
— — du commerce	1,225
Acide sulfureux SO^2 à — 20°	1,491
Acide sulfurique SO^3HO	1,848
100gr d'Acide, 200gr d'Eau	1,250
Alcool absolu	0,795
— à 85°	0,850
— à 60°	0,914
Aldéhyde	0,806
Ammoniaque à 23° B	0,917
— saturée à froid	0,875
Brôme	3,187
Bichlorure de carbone	1,630
Chloroforme à 0°	1,525
Eau de mer	1,026
Eau de la mer Morte	1,240
Eau de Seine filtrée	1,010
Eau distillée à + 4°	1,000
Esprit amylique	0,827
Esprit-de-bois	0,821
Essence d'Amandes amères	1,043
— de Cannelle	1,010
— de Citron	0,847
Essence de Térébenthine	0,871
Ether azotique à 17°	1,112
— acétique à 0°	0,906
— bromhydrique à 0°	1,473
— iodhydrique à 0°	1,975
— sulfurique à 0°	0,736
— chlorhydrique à 0°	0,874
Glycérine à 15°	1,280
Huile d'Amandes douces	0,917
— de Faîne	0,918
— de Lin	0,915
— de Navette	0,919
— d'Olive	0,915
— de Pavot	0,929
— de Ricin	0,941
— de Baleine	0,923
Lait d'Anesse	1,035
— de Brebis	1,040
— de Chèvre	1,034
— de Femme	1,030
— de Vache	1,032
Liqueur des Hollandais	1,280
Mercure à 0°	13,596
Naphte	0,847
Petit-lait clarifié	1,026
Sirop de sucre	1,334
Sulfure de carbone à 0°	1,293
Vin de Bordeaux	0,999
— de Bourgogne	0,991
— de Madère	0,996
— de Malaga	1,056
Vinaigre d'Orléans blanc	1,013
— distillé	1,009
Solution de gomme :	
Gomme 100, Eau 150	1,170

POIDS D'UN LITRE DES DIVERS LIQUIDES DONT LES NOMS SUIVENT.

(M. REGNAULD.)

Eau distillée	1000 gr	Huile d'Olive	915 gr
Acide acétique le plus concentré	1063	— de Pavot	929
— chlorhydrique saturé à froid	1210	— de Ricin	941
— cyanhydrique	696	Essence de citron	847
— nitrique à 4HO	1422	— de térébenthine	870
— — monohydraté	1520	Lait de Vache	1032
— sulfurique (66° Baumé)	1847	— d'Anesse	1035
Alcool absolu	795	— de Brebis	1040
— du commerce à 85° C	850	— de Chèvre	1034
faible à 60° C (eau-de-vie)	914	Petit-lait de vache clarifié	1026
Ammoniaque à 25° Baumé	917	Sulfure de carbone	1271
Chloroforme	1480	Vin de Bordeaux	994
Ether acétique	914	— de Bourgogne	992
— sulfurique pur	729	— de Madère	996
Huile d'Amandes douces	917	— de Malaga	1056
— de Baleine	923	Vinaigre blanc d'Orléans	1013
— de Faîne	918	— distillé	1009
— de Lin	940		

POIDS CORRESPONDANT A VINGT GOUTTES DES LIQUIDES CI-APRÈS, OBTENUES

AVEC LE COMPTE-GOUTTES, POUR LEQUEL VINGT GOUTTES D'EAU DISTILLÉE CORRESPONDENT A 1 GRAMME.

	gr		gr
Acide chlorhydrique à 1,17	0,950	Essence de menthe poivrée	0,400
— nitrique à 1,42	0,861	— de térébenthine	0,385
— sulfurique à 1,84	0,700	Laudanum de Rousseau	0,571
Alcool à 90° C	0,335	— de Sydenham	0,588
— absolu	0,311	Liqueur d'Hoffmann	0,294
— sulfurique (Rabel)	0,360	Teinture d'Arnica	0,340
Alcoolat de mélisse	0,350	— de Belladone	0,391
Alcoolature d'aconit	0,397	— de Castoreum	0,357
Ammoniaque à 0,92	0,909	— de Colchique (bulbes)	0,356
Chloroforme	0,370	— de Colchique (semences)	0,390
Ether sulfurique pur	0,263	— de Digitale	0,344
Huile de croton	0,410	— éthérée de Digitale	0,270

RAPPORT DES DEGRÉS DU PÈSE-ACIDE DE BAUMÉ AVEC LA DENSITÉ DES LIQUIDES (1).

Degrés Baumé.	Densités.	Degrés Baumé.	Densités.	Degrés Baumé.	Densités.	Degrés Baumé.	Densités.
0	1,000	20	1,161	40	1,384	60	1,715
1	1,007	21	1,171	41	1,398	61	1,736
2	1,014	22	1,180	42	1,412	62	1,758
3	1,022	23	1,190	43	1,426	63	1,779
4	1,029	24	1,199	44	1,440	64	1,801
5	1,036	25	1,210	45	1,454	65	1,823
6	1,044	26	1,221	46	1,470	66	1,847
7	1,052	27	1,231	47	1,485	67	1,872
8	1,060	28	1,242	48	1,501	68	1,897
9	1,067	29	1,252	49	1,516	69	1,921
10	1,075	30	1,261	50	1,532	70	1,946
11	1,083	31	1,275	51	1,549	71	1,974
12	1,091	32	1,286	52	1,566	72	2,000
13	1,100	33	1,298	53	1,583	73	2,031
14	1,108	34	1,309	54	1,601	74	2,059
15	1,116	35	1,321	55	1,618	75	2,087
16	1,125	36	1,334	56	1,637	76	2,116
17	1,134	37	1,346	57	1,656		
18	1,143	38	1,359	58	1,676		
19	1,152	39	1,372	59	1,695		

Les valeurs inscrites dans ce tableau ne sont pas exactes; elles doivent être remplacées par celles que nous donnons dans la table suivante et qui résultent d'expériences nombreuses et délicates, publiées par MM. Berthelot, Coulier et d'Almeida.

Nous n'avons pas cru devoir supprimer le sommaire précédent, que l'on trouve dans la plupart des traités classiques, parce que sa publication permet d'apprécier immédiatement les différences entre les nombres vrais et ceux qui ont été longtemps considérés comme exacts.

RAPPORTS DES DEGRÉS DE L'ARÉOMÈTRE BAUMÉ AVEC LE POIDS DU LITRE DE LIQUIDE PESÉ DANS L'AIR, SOUS LA PRESSION 760mm A LA TEMPÉRATURE 12°,5 C.

Degrés.	Poids du litre.	Degrés.	Poids du litre.	Degrés.	Poids du litre.	Degrés.	Poids du litre.
0	gr. 998,404	4	1026	8	1055	12	1086
1	1005	5	1033	9	1063	13	1094
2	1012	6	1040	10	1070,5	14	1102
3	1019	7	1047,5	11	1078	15	1110,57

(1) E. Soubeiran et Regnauld, *Traité de pharmacie*, t. II, p. 940.

RAPPORTS DES DEGRÉS DE L'ARÉOMÈTRE BAUMÉ AVEC LE POIDS DU LITRE DE LIQUIDE PESÉ DANS L'AIR, SOUS LA PRESSION 760mm A LA TEMPÉRATURE 12°,5 C. (Suite.)

Degrés.	Poids du litre.	Degrés.	Poids du litre.	Degrés.	Poids du litre.	Degrés.	Poids du litre.
16	1119	30	1251	44	1418,5	58	1638
17	1127,5	31	1262	45	1432,5	59	1656,5
18	1136	32	1272,5	46	1446,5	60	1675
19	1145	33	1283	47	1460,5	61	1684
20	1154	34	1295	48	1475	62	1714
21	1163	35	1306	49	1490	63	1734
22	1172	36	1318	50	1505	64	1754,5
23	1181,5	37	1330	51	1520,5	65	1775,5
24	1191	38	1342	52	1536	66	1797
25	1200,5	39	1354	53	1552,5	67	1819
26	1210	40	1366	54	1569	68	1841,5
27	1220	41	1379	55	1586	69	1865
28	1230	42	1392	56	1603	70	1889
29	1240,5	43	1405	57	1620	71	1914

Cette table, dressée par MM. Berthelot, Coulier et d'Almeida, peut servir non-seulement pour des liquides dont la température est égale à 12°,5, mais aussi pour des liquides dont la température ne diffère pas beaucoup de 12°,5, parce que la dilatation de l'aréomètre est négligeable. Précisons davantage.

Lorsqu'à une certaine température, 14 degrés par exemple, l'instrument s'enfonce dans un liquide à un degré déterminé, la table indique le poids du litre de ce liquide mesuré à cette même température de + 14 degrés dans l'air. La table, nous le répétons, convient parfaitement pour les liquides qui sont à + 15° centigrades, et même à une température un peu plus haute.

Les pesées doivent être faites avec des poids en laiton. On a supposé que l'air était à la température de + 12°,5 centigrades et à la pression normale; mais l'erreur qu'on commettrait en faisant cette même pesée sous une pression voisine de 760mm, ou à une température un peu différente de + 12°,5, par exemple à + 15 degrés, est négligeable: car la correction porterait sur des chiffres qui ne figurent pas dans la table.

VÉRIFICATION DE L'ARÉOMÈTRE.

On peut employer deux méthodes également bonnes :

1° La première consiste à s'assurer d'abord que dans l'eau distillée à 12°,5 centigrades l'aréomètre marque zéro.

Puis on détermine directement, dans l'air, le poids du litre de liquides de différentes densités, tels que solutions de sel marin ou de sulfate de zinc plus ou moins concentrées, sirops, glycérines, acide sulfurique, etc.

Dès qu'on a obtenu le poids du litre de l'un de ces liquides, le vase étant rempli à une température donnée et voisine de 12°,5 centigrades on plonge l'aréomètre dans le liquide, amené exactement à la même température.

L'aréomètre doit marquer le degré correspondant indiqué par la table.

Le point important, on le répète, est que la température soit exactement la même lorsqu'on remplit le litre avec un certain liquide, et lorsqu'on plonge l'aréomètre dans ce liquide.

Il est à remarquer que, pour cette double opération, il n'est nullement nécessaire d'opérer à 12°,5 : il suffit que la température ne s'éloigne pas de ce terme de plus de 10 degrés environ, en plus ou en moins.

Lorsqu'on veut vérifier toute l'échelle de l'aréomètre, il convient de prendre des solutions telles, que le poids du litre représente divers termes intermédiaires entre 1000 et 2000 grammes. Mais, lorsque l'aréomètre ne servira qu'à un seul usage, par exemple à peser des glycérines, ce sont surtout les degrés correspondant à ceux de toutes les glycérines qu'on trouve dans le commerce qu'il faudra vérifier avec soin, ce qui sera toujours facile au moyen de la table.

2° La seconde méthode de vérification nécessite l'emploi d'un bon trébuchet qui, au moyen d'un mécanisme quelconque, tel que crémaillère, fil et petites poulies, etc., puisse être haussé ou abaissé à volonté.

Au-dessous de l'un des plateaux A se trouve attaché un fil de soie très-mince ou un cheveu qui a 12 à 15 centimètres de longueur; à l'extrémité inférieure de ce fil adhère un petit morceau de cire molle, de la grosseur d'une tête d'épingle, et auquel est collé l'aréomètre.

Dans l'autre plateau B on met une tare, que l'on équilibre en A par des poids numérotés, tels que l'aréomètre plonge jusqu'à zéro dans l'eau à 12°,5 C, et que l'aiguille du trébuchet marque zéro. Ce contre-poids ou cette tare sera laissé en place pendant toutes les vérifications.

On enlève ensuite du plateau A les poids indiqués, ce qui permet de vérifier les degrés 5, 10, 15, 20, 25, etc., jusqu'à 75.

Quel que soit le mode de vérification adopté, la lecture du degré marqué par l'aréomètre, lorsqu'il est plongé dans un liquide contenu dans une large éprouvette, après avoir été bien mouillé jusqu'à quelques degrés au-dessus du point d'affleurement, peut se faire de deux façons :

1° En lisant au point où le liquide s'élève le plus haut le long de la tige.

2° En lisant au niveau du liquide, qu'on suppose prolongé jusqu'à la tige,

Le point essentiel est d'opérer comme le constructeur lui-même l'a fait en graduant l'instrument. Cette circonstance est d'une grande importance : elle doit être inscrite sur l'aréomètre.

CONVERSION DES DEGRÉS VOLUMÉTRIQUES EN DEGRÉS DENSIMÉTRIQUES POUR LA CONSTRUCTION DES DENSIMÈTRES.

I. DENSIMÈTRES POUR LES LIQUIDES PLUS DENSES QUE L'EAU.

Volume spécifique.	Poids spécifique.	Volume spécifique.	Poids spécifique.
100	1,000	74	1,351
99	1,010	73	1,369
98	1,020	72	1,388
97	1,030	71	1,408
96	1,041	70	1,428
95	1,052	69	1,449
94	1,063	68	1,470
93	1,075	67	1,492
92	1,086	66	1,515
91	1,098	65	1,538
90	1,111	64	1,562
89	1,123	63	1,587
88	1,136	62	1,612
87	1,149	61	1,639
86	1,162	60	1,666
85	1,176	59	1,695
84	1,190	58	1,724
83	1,204	57	1,754
82	1,219	56	1,785
81	1,234	55	1,818
80	1,250	54	1,851
79	1,265	53	1,886
78	1,282	52	1,923
77	1,298	51	1,960
76	1,315	50	2,000
75	1,333		

II. DENSIMÈTRES POUR LES LIQUIDES MOINS DENSES QUE L'EAU.

Volume spécifique.	Poids spécifique.	Volume spécifique.	Poids spécifique.
150	0,666	124	0,807
149	0,671	123	0,813
148	0,676	122	0,819
147	0,680	121	0,826
146	0,685	120	0,833
145	0,689	119	0,840
144	0,694	118	0,847
143	0,699	117	0,854
142	0,704	116	0,862
141	0,709	115	0,869
140	0,714	114	0,877
139	0,719	113	0,885
138	0,724	112	0,892
137	0,729	111	0,900
136	0,735	110	0,909
135	0,740	109	0,917
134	0,746	108	0,926
133	0,751	107	0,934
132	0,757	106	0,943
131	0,763	105	0,952
130	0,769	104	0,961
129	0,775	103	0,970
128	0,781	102	0,980
127	0,787	101	0,990
126	0,793	100	1,000
125	0,800		

TABLEAU DES DENSITÉS QUE POSSÈDE L'EAU DISTILLÉE

AUX DIVERSES TEMPÉRATURES COMPRISES ENTRE ZÉRO ET + 30° (Despretz).

(Les demi-degrés ont été calculés par interpolation.)

0°	0,999873
0°,5	0,999900
1°	0,999927
1°,5	0,999946
2°	0,999966
2°,5	0 999983
3°	0,999999
3°,5	0,999999
4°	1,000000
4°,5	0,999999
5°	0,999999
5°,5	0,999984
6°	0,999969
6°,5	0,999949
7°	0,999929
7°,5	0,999902
8°	0,999878
8°,5	0,999845
9°	0,999812
9°,5	0,999771
10°	0,999731
10°,5	0,999685
11°	0,999640
11°,5	0,999583
12°	0,999527
12°,5	0,999470
13°	0,999414
13°,5	0,999349
14°	0,999285
14°,5	0,999205
15°	0,999125
15°,5	0,999102
16°	0,999079
16°,5	0,999036
17°	0,998794
17°,5	0,998703
18°	0,998612
18°,5	0,998517
19°	0,998422
19°,5	0,998317
20°	0,998213
20°,5	0,998108
21°	0,998004
21°,5	0,997894
22°	0,997784
22°,5	0,997675
23°	0,997566
23°,5	0,997431
24°	0,997297
24°,5	0,997187
25°	0,997078
25°,5	0,996939
26°	0,996800
26°,5	0,996681
27°	0,996562
27°,5	0,996418
28°	0,996274
28°,5	0,996130
29°	0,995986
29°,5	0,995837
30°	0,995688

RICHESSE ALCOOLIQUE DES VINS.

CORRECTIONS A FAIRE SUBIR AU DEGRÉ ALCOOMÉTRIQUE, SUIVANT LA TEMPÉRATURE DU LIQUIDE.

Indication des Températures indiquées par les Liquides, entre + 10° et + 26° inclusivement.

DEGRÉS alcoométriques.	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°
5	5,5	5,4	5,3	5,2	5,1		4,9	4,8	4,7	4,5	4,4	4,3	4,1	4,0	3,8	3,6	3,5
6	6,5	6,4	6,3	6,2	6,1	6	5,9	5,8	5,7	5,5	5,4	5,2	5,1	4,9	4,8	4,6	4,4
7	7,5	7,4	7,3	7,2	7,1	7	6,9	6,8	6,7	6,5	6,4	6,2	6,1	5,9	5,8	5,5	5,4
8	8,5	8,4	8,3	8,2	8,1	8	7,9	7,8	7,7	7,5	7,3	7,1	7,0	6,8	6,7	6,5	6,3
9	9,5	9,4	9,3	9,2	9,1	9	8,9	8,8	8,7	8,5	8,3	8,1	7,9	7,8	7,6	7,4	7,2
10	10,6	10,5	10,4	10,3	10,2	10	9,9	9,8	9,7	9,5	9,3	9,1	8,9	8,7	8,5	8,3	8,1
11	11,7	11,6	11,5	11,4	11,2	11	10,9	10,8	10,7	10,5	10,3	10,1	9,9	9,7	9,5	9,3	9,0
12	12,7	12,6	12,5	12,4	12,2	12	11,9	11,7	11,6	11,4	11,2	11,0	10,8	10,6	10,4	10,2	9,9
13	13,8	13,6	13,5	13,4	13,2	13	12,9	12,7	12,5	12,4	12,2	11,9	11,7	11,5	11,3	11,1	10,8
14	14,9	14,7	14,6	14,4	14,2	14	13,9	13,7	13,5	13,3	13,1	12,8	12,6	12,4	12,2	12,0	11,7
15	16,0	15,8	15,6	15,4	15,2	15	14,9	14,7	14,5	14,3	14,0	13,7	13,5	13,3	13,1	12,8	12,6
16	17,0	16,8	16,6	16,4	16,2	16	15,9	15,6	15,4	15,2	14,9	14,6	14,4	14,1	13,9	13,6	13,4
17	18,1	17,9	17,6	17,4	17,2	17	16,9	16,6	16,3	16,1	15,8	15,5	15,3	15,0	14,8	14,5	14,2
18	19,2	19,0	18,7	18,5	18,2	18	17,8	17,5	17,3	17,0	16,7	16,4	16,2	15,9	15,7	15,4	15,1
19	20,2	20,0	19,7	19,5	19,2	19	18,7	18,4	18,2	17,9	17,6	17,3	17,0	16,7	16,5	16,2	15,9
20	21,3	21,0	20,7	20,5	20,2	20	19,7	19,4	19,1	18,8	18,5	18,2	17,9	17,6	17,4	17,1	16,7
21	22,4	22,1	21,8	21,5	21,2	21	20,7	20,4	20,1	19,8	19,5	19,1	18,8	18,5	18,2	17,9	17,6
22	23,5	23,2	22,9	22,6	22,3	22	21,7	21,4	21,1	20,8	20,5	20,1	19,8	19,4	19,1	18,8	18,5
23	24,6	24,3	24,0	23,7	23,3	23	22,7	22,4	22,0	21,7	21,4	21,1	20,7	20,3	20,0	19,7	19,4
24	25,8	25,4	25,1	24,7	24,3	24	23,7	23,4	23,0	22,7	22,4	22,1	21,6	21,3	21,0	20,6	20,3
25	26,9	26,5	26,1	25,7	25,3	25	24,7	24,4	24,0	23,6	23,3	22,9	22,5	22,2	21,8	21,5	21,2
26	28,0	27,7	27,2	26,8	26,4	26	25,7	25,4	25,0	24,6	24,3	23,9	23,5	23,1	22,7	22,4	22,1
27	29,1	28,7	28,2	27,8	27,4	27	26,7	26,3	25,9	25,5	25,2	24,8	24,3	24,0	23,6	23,2	22,9
28	30,1	29,7	29,2	28,8	28,4	28	27,6	27,3	26,9	26,4	26,1	25,6	25,2	24,9	24,5	24,2	23,8
29	31,1	30,7	30,2	29,8	29,4	29	28,6	28,2	27,8	27,3	27,0	26,6	26,2	25,8	25,4	25,1	24,7
30	32,1	31,7	31,2	30,8	30,4	30	29,6	29,2	28,8	28,3	27,9	27,5	27,1	26,7	26,3	26,0	25,6

TABLE DE CORRECTION POUR LES DEGRÉS CENTÉSIMAUX DE L'ALCOOL MESURÉ A DES TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES OU INFÉRIEURES A 15 DEGRÉS.

DEGRÉS ALCOOMÉTRIQUES CORRESPONDANT AUX TEMPÉRATURES OBSERVÉES.

DEGRÉS thermométriques.	45°	50°	55°	60°	80°	85°	90°	95°	100°
- 5°	48,8	53,6	58,5	63,4	82,9	87,7	92,4	97,0	»
6°	48,4	53,3	58,1	63,0	82,6	87,4	92,2	96,8	»
7°	48,1	52,9	57,8	62,7	82,3	87,2	91,9	96,6	»
8°	47,7	52,6	57,5	62,4	82,0	86,9	91,7	96,4	»
9°	47,3	52,2	57,1	62,0	81,7	86,6	91,5	96,2	»
10°	46,9	51,8	56,8	61,7	81,5	86,4	91,2	96,0	»
11°	46,6	51,5	56,4	61,4	81,2	86,1	91,0	95,8	»
12°	46,2	51,1	56,0	61,0	80,9	85,8	90,7	95,6	»
13°	45,8	50,8	55,7	60,7	80,6	85,5	90,5	95,4	»
14°	45,4	50,4	55,3	60,3	80,3	85,3	90,2	95,2	»
15°	45	50	55	60	80	85	90	95	100
16°	44,6	49,6	54,6	59,6	79,7	84,7	89,7	94,8	99,8
17°	44,2	49,3	54,3	59,3	79,4	84,4	89,5	94,6	99,7
18°	43,8	48,9	53,9	58,9	79,1	84,1	89,2	94,3	99,5
19°	43,5	48,5	53,6	58,6	78,8	83,9	88,9	94,1	99,3
20°	43,1	48,2	53,2	58,2	78,5	83,6	88,7	93,9	99,1
21°	42,7	47,8	52,9	57,9	78,2	83,3	88,4	93,7	99,0
22°	42,3	47,4	52,5	57,5	77,9	83,0	88,2	93,4	98,8
23°	41,9	47,0	52,1	57,1	77,6	82,7	87,9	93,2	98,6
24°	41,5	46,6	51,8	56,8	77,3	82,4	87,6	93,0	98,4
25°	41,1	46,3	51,4	56,5	77,0	82,1	87,4	92,7	98,2
26°	40,7	45,9	51,0	56,1	76,7	81,8	87,1	92,5	98,1
27°	40,3	45,5	50,7	55,8	76,3	81,5	86,8	92,2	97,9
28°	39,9	45,1	50,3	55,4	76,0	81,2	86,5	92,0	97,7
29°	39,5	44,7	49,9	55,0	75,7	80,9	86,2	91,7	97,5
30°	39,1	44,3	49,6	54,7	75,4	80,6	86,0	91,5	97,3

DENSITÉS ET ARÉOMÈTRES.

CORRESPONDANCE DES DEGRÉS CENTÉSIMAUX ET DES DEGRÉS DE CARTIER AVEC LES DENSITÉS

Degrés centésimaux.	Degrés de Cartier.	Densités correspondantes.	Degrés centésimaux.	Degrés de Cartier.	Densités correspondantes.
0	10,0	1,000	51	19,5	0,933
1	10,2	0,998	52	19,8	0,931
2	10,4	0,997	53	20,1	0,929
3	10,6	0,996	54	20,5	0,927
4	10,8	0,994	55	20,8	0,925
5	11,0	0,993	56	21,1	0,923
6	11,2	0,991	57	21,4	0,921
7	11,3	0,990	58	21,8	0,918
8	11,5	0,989	59	22,1	0,916
9	11,7	0,988	60	22,5	0,914
10	11,8	0,987	61	22,8	0,912
11	12,0	0,985	62	23,2	0,910
12	12,1	0,984	63	23,5	0,907
13	12,3	0,983	64	23,9	0,905
14	12,4	0,982	65	24,3	0,903
15	12,6	0,981	66	24,7	0,900
16	12,7	0,980	67	25,0	0,898
17	12,8	0,979	68	25,4	0,896
18	13,0	0,978	69	25,8	0,893
19	13,1	0,977	70	26,3	0,891
20	13,2	0,976	71	26,7	0,888
21	13,4	0,975	72	27,1	0,886
22	13,5	0,974	73	27,5	0,883
23	13,7	0,973	74	28,0	0,880
24	13,8	0,972	75	28,4	0,878
25	14,0	0,971	76	28,9	0,875
26	14,1	0,970	77	29,3	0,873
27	14,3	0,969	78	29,8	0,870
28	14,4	0,968	79	30,3	0,867
29	14,6	0,967	80	30,8	0,864
30	14,7	0,966	81	31,3	0,862
31	14,9	0,964	82	31,8	0,859
32	15,0	0,963	83	32,3	0,856
33	15,2	0,962	84	32,8	0,853
34	15,4	0,961	85	33,3	0,850
35	15,6	0,959	86	33,8	0,847
36	15,8	0,958	87	34,4	0,844
37	16,0	0,957	88	35,0	0,841
38	16,2	0,955	89	35,6	0,838
39	16,4	0,954	90	36,2	0,835
40	16,7	0,952	91	36,9	0,831
41	16,9	0,951	92	37,5	0,828
42	17,1	0,949	93	38,2	0,824
43	17,4	0,947	94	38,9	0,820
44	17,6	0,946	95	39,7	0,817
45	17,9	0,944	96	40,5	0,813
46	18,1	0,942	97	41,3	0,809
47	18,4	0,940	98	42,2	0,804
48	18,7	0,938	99	43,2	0,799
49	19,0	0,937	100	44,2	0,795
50	19,2	0,935			

POIDS SPÉCIFIQUE DES GAZ ET DES VAPEURS

EN PRENANT POUR UNITÉ CELUI DE L'AIR A LA MÊME TEMPÉRATURE ET SOUS LA MÊME PRESSION (auteurs divers).

Gaz.

Acétylène	0,920
Acide bromhydrique	2,740
— carbonique	1,529
— chlorhydrique	1,247
— chloroxycarbonique	3,438
— iodhydrique	4,443
— sulfhydrique	1,191
— sulfureux	2,234
Air	1,000
Ammoniac (gaz)	0,596
Azote	0,971
— (Protoxyde d')	1,520
— (Bioxyde d')	1,039
Carbone (oxyde de)	0,957
Chlore	2,470
Cyanogène	1,806
Hydrogène	0,069
— antimonié	4,561
— arsénié	2,695
— phosphoré	1,214
— protocarboné	0,556
— bicarboné	0,978
Oxygène	1,105
Oxyde de méthyle	1,731

Vapeurs.

Acétone	56°	2,019
Acide acétique	120°	2,090
— cyanhydrique	26°,5	0,947
Alcool absolu	78°,4	1,613
— amylique	131°,8	3,147
— méthylique	65°,5	1,120
Aldéhyde	22°	1,532
Arsenic	300°	10,600
Brôme	63°	5,540
Benzine	80°,8	2,770
Carbone	»	0,829
Chloroforme	60°,8	4,200
Eau	100°	0,624
Essence de citron	170°	4,763
— de térébenthine	155°	4,763
Ether acétique	74°	3,067
— chlorhydrique	11°	2,219
— iodhydrique	70°	5,475
— sulfurique	35°,5	2,586
— oxalique	184°	5,087
Iode	176°	8,716
Mercure	350°	6,976
Phosphore	290°	4,420
Soufre	440°	6,617
Sulfure de carbone	48°	2,644

TABLEAU INDIQUANT LES DÉPRESSIONS

QUE LA COLONNE BAROMÉTRIQUE ÉPROUVE PAR L'EFFET DE LA CAPILLARITÉ

(Table à double entrée de DELCROS.)

RAYON INTÉRIEUR du tube barométrique en millimètres.	HAUTEUR DE LA FLÈCHE DU MÉNISQUE EN MILLIMÈTRES								
	0mm,2	0mm,3	0mm,4	0mm,5	0mm,6	0mm,7	0mm,8	0mm,9	1mm,0
2mm,0	0,60	0,89	1,16	1,41	1,65	1,86	2,05	2,21	2,35
2mm,2	0,49	0,72	0,95	1,16	1,36	1,54	1,71	1,85	1,98
2mm,4	0,40	0,60	0,79	0,97	1,14	1,29	1,44	1,57	1,68
2mm,6	0,34	0,50	0,66	0,81	0,96	1,09	1,22	1,33	1,44
2mm,8	0,29	0,43	0,55	0,69	0,82	0,93	1,04	1,14	1,24
3mm,0	0,24	0,36	0,48	0,59	0,70	0,80	0,90	0,99	1,07
3mm,2	0,21	0,31	0,41	0,51	0,60	0,69	0,78	0,86	0,93
3mm,4	0,18	0,27	0,36	0,44	0,52	0,60	0,68	0,75	0,81
3mm,6	0,16	0,23	0,31	0,38	0,46	0,52	0,59	0,65	0,71
3mm,8	0,14	0,21	0,27	0,34	0,40	0,46	0,52	0,57	0,62
4mm,0	0,12	0,18	0,24	0,30	0,35	0,40	0,46	0,50	0,55
4mm,4	0,09	0,14	0,19	0,23	0,27	0,32	0,36	0,40	0,45
4mm,6	0,08	0,12	0,16	0,20	0,24	0,28	0,32	0,35	0,38
5mm,0	0,07	0,10	0,13	0,16	0,19	0,22	0,25	0,28	0,31
5mm,4	0,05	0,08	0,10	0,13	0,15	0,18	0,20	0,22	0,24
5mm,6	0,05	0,07	0,09	0,12	0,14	0,16	0,18	0,20	0,22
6mm,0	0,04	0,06	0,07	0,09	0,11	0,13	0,14	0,16	0,18
6mm,4	0,03	0,05	0,06	0,07	0,09	0,10	0,12	0,13	0,14
6mm,6	0,03	0,04	0,05	0,07	0,08	0,09	0,11	0,12	0,13
7mm,0	0,02	0,03	0,04	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,11

Nota. — La dépression que la colonne barométrique éprouve par l'effet de la capillarité dépend

TABLEAU DES COEFFICIENTS DE DILATATION DU VERRE, DU MERCURE ET D'UN CERTAIN NOMBRE DE LIQUIDES EMPLOYÉS A DES USAGES PHARMACEUTIQUES OU MÉDICAUX.

Verre ordinaire	de 0° à 50°	0,000026
—	de 0° à 100°	0,000027
—	de 0° à 150°	0,000028
—	de 0° à 200°	0,000029
Cristal de Choisy-le-Roi	de 0° à 50°	0,0000227
—	de 0° à 100°	0,0000228
—	de 0° à 150°	0,0000230
—	de 0° à 200°	0,0000231
Mercure	de 0° à 50°	0,000180
—	de 0° à 100°	0,000181
—	de 0° à 150°	0,000182
—	de 0° à 200°	0,000184
Acide cyanhydrique	à 0°	0,0018
—	à 25°	0,0025
Acide cyanhydrique = 10 / Eau distillée = 10	à 0°	0,0010
	à 25°	0,0011
Alcool absolu	à 0°	0,0010
—	à 78°,3	0,0013
Alcool amylique	à 0°	0,0009
—	à 131°,8	0,0016
Alcool méthylique	à 0°	0,0012
—	à 63°	0,0015
Aldéhyde	à 0°	0,0016
—	à 22°	0,0021
Brôme	à 0°	0,0010
—	à 63°	0,0013
Chloroforme	à 0°	0,0011
—	à 63°,5	0,0015
Chlorure de carbone (proto-)	à 0°	0,0010
—	à 124°	0,0013
Chlorure de carbone (bi-)	à 0°	0,0012
—	à 78°,1	0,0016
Eau distillée	à 0°	0,00006
—	à 100°	0,00044
Essence de térébenthine	à 0°	0,0009
—	à 161°	0,0013
Éther bromhydrique	à 0°	0,0015
—	à 35°,5	0,0018
Éther chlorhydrique	à 0°	0,0015
—	à 13°	0,0016
Éther iodhydrique	à 0°	0,0011
—	à 70°	0,0015
Éther sulfurique	à 0°	0,0015
—	à 35°,5	0,0018
Liqueur des Hollandais	à 0°	0,0011
—	à 84°,9	0,0015
Sulfure de carbone	à 0°	0,0011
—	à 47°,9	0,0014

tout à la fois de son diamètre et de la forme de son ménisque. Le diamètre ou rayon intérieur du tube est donné par les constructeurs. Quant à la courbure de la surface, ordinairement appelée *Flèche du Ménisque*, on l'obtient en mesurant à l'aide d'un catéthomètre ou même à l'aide du

TABLEAU COMPARATIF DES THERMOMÈTRES CENTIGRADES, RÉAUMUR ET FAHRENHEIT.

Centigrade.	Réaumur.	Fahrenheit.	Centigrade.	Réaumur.	Fahrenheit.
— 20°....	— 16°....	— 4°	+ 50°....	+ 40°....	+ 122°
— 17°,78.	— 14°,22.	0°	55°....	44°....	131°
— 15°....	— 12°....	+ 5°	60°....	48°....	140°
— 10°....	— 8°....	14°	65°....	52°....	149°
— 5°....	— 4°....	23°	70°....	56°....	158°
0°....	0°....	32°	75°....	60°....	167°
+ 5°....	+ 4°....	41°	80°....	64°....	176°
10°....	8°....	50°	85°....	68°....	185°
15°....	12°....	59°	90°....	72°....	194°
20°....	16°....	68°	95°....	76°....	203°
25°....	20° ...	77°	100°....	80°....	212°
30°....	24°....	86°	105°....	84°....	221°
35°....	28°....	95°	110°....	88°....	230°
40°....	32°....	104°	115°....	92°....	239°
45°....	36°....	113°	120°...	96°....	248°

TEMPÉRATURES DE FUSION OU DE SOLIDIFICATION

D'UN GRAND NOMBRE DE SUBSTANCES EMPLOYÉES EN MÉDECINE.

Protoxyde d'azote............	— 88°	Acide margarique............	+ 60°
Acide sulfureux liquide........	— 79°	Stéarine....................	+ 61°
Acide carbonique liquide......	— 78°	Cire jaune..................	+ 63°
Mercure.....................	— 39°	Cire blanche................	+ 65°
Huile d'amandes douces.......	— 12°	Acide stéarique.............	+ 70°
Essence de térébenthine.......	— 10°	Cire de Chine...............	+ 82°
Acide hyponitrique...........	— 9°	Sodium.....................	+ 90°
Brôme......................	— 7°	Atropine...................	+ 90°
Glace.......................	— 0°	Alliage de d'Arcet..........	+ 94°
Huile d'olive................	+ 3°	Acide oxalique..............	+ 98°
Acide acétique...............	+ 16°	Ambre gris..................	+ 100°
Huile de palme..............	+ 29°	Pipérin....................	+ 100°
Chlorure de calcium cristallisé..	+ 29°	Glucose....................	+ 100°
Beurre ordinaire.............	+ 30°	Brucine....................	+ 105°
Beurre de cacao..............	+ 30°	Iode.......................	+ 107°
Beurre de muscades..........	+ 31°	Vératrine...................	+ 115°
Suif........................	+ 33°	Soufre.....................	+ 115°
Paraffine....................	+ 43°,7	Urée.......................	+ 120°
Phosphore..................	+ 44°	Sucre de lait...............	+ 120°
Margarine...................	+ 47°	Salicine....................	+ 120°
Blanc de baleine.............	+ 49°	Acide benzoïque............	+ 120°
Suif de mouton..............	+ 51°	Quinine hydratée (6HO)......	+ 120°
Potassium...................	+ 58°	Acide cinnamique............	+ 129°

curseur qui tient au tube barométrique l'intervalle qui sépare les deux plans horizontaux correspondant, l'un au sommet, l'autre à la base du ménisque. On possède alors les deux éléments de la correction.

Au point de concours des deux colonnes horizontale et verticale qui correspondent à ces éléments, on trouve le chiffre qui représente en millimètres et en fraction de millimètres ce qu'il faut ajouter à la hauteur barométrique H, pour la corriger de l'influence de la capillarité. Soient, par exemple, $5^{mm},0$ le rayon intérieur du tube, et $0^{mm},6$ la flèche du ménisque, la hauteur barométrique corrigée devient, d'après la table, $H + 0^{mm},19$.

Santonine	+ 136°
Cholestérine	+ 137°
Camphre artificiel	+ 150°
Codéine	+ 150°
Sucre candi	+ 160°
Quinidine	+ 160°
Cinchonine	+ 165°
Mannite	+ 166°
Narcotine	+ 170°
Camphre du Japon	+ 175°
Acide tartrique	+ 175°
Nitrate d'argent	+ 198°
Arsenic	+ 210°
Étain	+ 235°
Bismuth	+ 265°
Plomb	+ 335°
Nitrate de potasse	+ 350°
Zinc	+ 450°
Argent	+ 1000°
Cuivre	+ 1050°
Or	+ 1250°
Fer	+ 1500°
Platine	au-dessus de 1700°

TEMPÉRATURES D'ÉBULLITION

D'UN CERTAIN NOMBRE DE LIQUIDES.

Éther chlorhydrique	11° »
Aldéhyde	22° »
Acide hyponitrique	25° »
Acide cyanhydrique	26°,5
Acide sulfurique anhydre	32° »
Éther sulfurique	35°,5
Éther bromhydrique	40°,7
Sulfure de carbone	48° »
Chloroforme	60°,8
Alcool méthylique	63° »
Brôme	63° »
Éther iodhydrique	70° »
Éther acétique	74° »
Alcool absolu	78°,4
Bichlorure de carbone	78°,1
Chlorure de phosphore ($PhCl^3$)	78°,3
Benzine	80°,8
Acide nitrique monohydraté	86° »
Éther sulfhydrique	91° »
Eau distillée	100° »
Solution saturée de sulfate de soude	101° »
Solution saturée d'acétate de plomb	102° »
Sirop de sucre	105° »
Acide formique	105°,3
Solution saturée de chlorure de sodium	109°,7
Acide chlorhydrique (densité = 1,111)	110° »
Solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque	114°,2
Solution saturée de nitrate de potasse	115°,9
Acide acétique cristallisable	120° »
Solution saturée de nitrate de soude	121° »
Acide nitrique à 4 éq. d'eau	123° »
Protochlorure de carbone	123°,9
Alcool amylique	132° »
Solution saturée de carbonate de potasse	135° »
Acide propionique	140° »
Solution saturée de nitrate de chaux	151° »
Essence de térébenthine	155° »
Acide butyrique	160° »
Essence de citron	170° »
Acide valérianique	175° »
Essence d'amandes amères	176° »
Iode	176° »
Solution saturée de chlorure de calcium	179°,5
Éther oxalique	183° »
Créosote	203° »
Naphtaline	210° »
Nitrobenzine	213° »
Huile de lin	316° »
Acide sulfurique monohydraté	325° »
Mercure	350° »
Soufre	440° »
Cadmium	860° »
Zinc	1040° »

SOLUBILITÉ D'UN CERTAIN NOMBRE DE SUBSTANCES EMPLOYÉES EN PHARMACIE

100 GRAMMES D'EAU DISTILLÉE DISSOLVENT :

	A l'ébullition de la solution saturée.	A froid.
	gr.	gr.
Acide arsénieux transparent	10,00	2,00
— — opaque	10,00	0,50
— benzoïque sublimé	8,33	0,50
— borique cristallisé	33,67	4 »
— citrique cristallisé	200,00	133 »
— oxalique cristallisé	en toute proportion	11 »
— tartrique cristallisé	200,00	150 »
Acétate neutre de plomb cristallisé	en toute proportion	59 »
Bicarbonate de potasse cristallisé	est décomposé	25 »
— de soude —	id.	10 »
Borate de soude anhydre	54,52	4 »
— — prismatique	201,43	8 »
Carbonate de potasse sec	205,00	109 »
Carbonate de soude anhydre	48,50	21 »
— — cristallisé	en toute proportion	92 »
Chlorate de potasse	60,24	6 »
— de soude	»	33 »
Chlorure de barium cristallisé	78,13	35 »
— (bi-) de mercure (sublimé corrosif) (1)	33,33	5,50
— de potassium	59,52	33 »
— de sodium	40,48	36 »
Chlorhydrate d'ammoniaque	100 »	37 »
— de morphine	»	6 »
Chromate (bi-) de potasse	»	10 »
Cyanure de mercure	»	5,50
Cyanure ferrosopotassique	100 »	33 »
— ferricopotassique	»	26 »
Iodure de potassium	220 »	143 »
Nitrate d'argent	»	100 »
— de baryte	35,18	8 »
— de plomb	124,25	48 »
— de potasse	335 »	25 »
— de soude	225 »	89 »
— de strontiane anhydre	125 »	54 »
Oxalate acide de potasse	16,66	2,50
Phosphate de soude cristallisé	en toute proportion	25 »
Sulfate d'alumine et de potasse anhydre	133 »	5,50
— — — cristallisé	en toute proportion	10,50
— de chaux hydraté	0,22	0,22
— de cuivre cristallisé	203,32	37 »
— de fer cristallisé	133,33	50 »
— de magnésie anhydre	72 »	32,70
— — cristallisé	en toute proportion	102 »
— de manganèse cristallisé	»	40 »
— de potasse	26,32	10 »
— de soude anhydre	42,65	12 »
— — cristallisé	210,51	32 »

(1) Le bichlorure de mercure est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que dans l'eau.
100 gr. d'alcool à 90° centés. dissolvent 27 gr. 70 Bich. de mercure.
100 gr. d'éther à 0,72 densim. — 24 gr. 39 —

	A l'ébullition de la solution saturée.	A froid.
	gr.	gr.
Sulfate de quinine ordinaire	3,25	0,15
— de quinine acide (bisulfate)	»	9 »
— de zinc cristallisé	en toute proportion	138 »
Tartrate neutre de potasse	en toute proportion	25 »
— acide de potasse	6,66	0,40
— borico-potassique	400 »	133 »
— de potasse et de soude	en toute proportion	68 »
— de potasse et d'antimoine	53,19	7 »

OBSERVATIONS DIVERSES (1).

SUR LA SOLUBILITÉ D'UN CERTAIN NOMBRE DE SELS.

Acétate neutre de plomb. — Fond dans son eau de cristallisation à + 56,25 (Jeannel).
Acide arsénieux porcelané. — D'après Poggiale à + 100° = 10,98 et à + 10° = 1,25.
Acide borique cristallisé. — (Poggiale) à + 100° = 39,80 et à froid = 7,28.
Acétate de soude cristallisé. — (Jeannel) Fond dans son eau de cristallisation à + 58°.
Borate de soude prismatique. — (Poggiale) à + 20° = 7,88 et à 0° = 2,83.

Peut être fondu dans son eau de cristallisation à + 107° (Jeannel).

Carbonate de potasse sec. — A + 100° = 153,66 et à + 20° = 94 (F. H. M.).
Carbonate de soude cristallisé. — (Lœvel et Payen) à + 104° = 445; à + 36° = 833 et à + 14° = 60.

(Jeannel) à + 34° il se dédouble en 8 de cristaux grenus de $NaOCO^2HO$ et 92 de solution saturée.

Bicarbonate de soude. — (Poggiale) à + 70° = 16,69 et à + 20° = 11,15.
Deutochlorure de mercure. — (Poggiale) à + 100° = 53,96; à + 50 = 11,34 et à + 10° = 6,57.
Chlorhydrate d'ammoniaque. — A + 100° = 80,27 et à + 20° = 38,48.
Chlorhydrate de morphine. — A + 100° = 100 environ (F. H. M.).
Hydrate de chloral. — (Regnauld) Fond dans son eau de cristallisation vers + 50°. A froid = 384,6.
Phosphate de soude cristallisé. — (Jeannel) Fond dans son eau de cristallisation vers + 46°.
Alun de potasse cristallisé. — (Jeannel) Fond dans son eau de cristallisation à + 107°.
Sulfate de cuivre cristallisé. — (Poggiale) Anhydre à + 100° = 75,35; à + 50° = 34,14; à + 20° = 23,55.
Sulfate de magnésie cristallisé. — (Gay-Lussac) A + 97° = 644 et à + 15° = 104.

(Jeannel) Il n'est pas fusible dans son eau de cristallisation.

Sulfate de soude cristallisé. — (Gay-Lussac) A + 50,40 = 262,25; à + 33° = 322,12; à + 18° = 48,28.

(Jeannel) Il se dédouble à + 32° en $NaOSO^3 8HO$ qui se précipite en solution sursaturée.

Sulfate de zinc cristallisé. — (Soubeiran) A + 100° = 653; à + 20° = 161 et à 0° = 115.

(Jeannel) Il n'est pas fusible dans son eau de cristallisation

Emétique. — (Poggiale). A + 100° = 48 et à + 20° = 8,59.

(1) Regnauld, *Traité de pharmacie*, 950, t. II.

TABLEAU DES MÉLANGES RÉFRIGÉRANTS LE PLUS ORDINAIREMENT EMPLOYÉS.

I. — Eau et Sels.

Mélange	Parties	Nombre de degrés dont la température s'abaisse.
Nitrate d'ammon. en poudre	1	26°
Eau distillée	1	
Nitrate d'ammon. en poudre	1	29°
Carbonate de soude cristallisé en poudre	1	
Eau distillée	1	
Nitrate de potasse pulvérisé	5	22°
Chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé	5	
Eau distillée	16	
Nitrate de potasse pulvérisé	5	26°
Chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé	5	
Sulfate de soude cristallisé pulvérisè	8	
Eau distillée	16	

II. — Acides et Sels.

Mélange	Parties	Nombre de degrés dont la température s'abaisse.
Sulfate de soude cristallisé en poudre	8	27°
Acide chlorhydrique	5	
Sulfate de soude cristallisé en poudre	3	29°
Acide nitrique	2	
Sulfate de soude cristallisé en poudre	6	33°
Chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé	4	
Nitrate de potasse pulvérisé	2	
Acide nitrique	4	
Phosphate de soude cristallisé pulvérisé	9	39°
Acide nitrique	4	

III. — Glace et Sels.

Mélange	Parties	Nombre de degrés dont la température s'abaisse.
Neige ou glace pilée	1	17°
Sel marin pulvérisé	1	
Neige ou glace pilée	2	20°
Sel marin pulvérisé	1	
Neige ou glace pilée	1	20°
Alcool à 70°	2	
Neige ou glace pilée	5	24°
Sel marin pulvérisé	2	
Chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé	1	
Neige ou glace pilée	24	28°
Sel marin pulvérisé	10	
Chlorhydrate d'ammoniaque pulvérisé	5	
Nitrate de potasse pulvérisé	5	
Neige ou glace pilée	2	28°
Chlorure de calcium hydraté pulvérisé	3	
Neige ou glace pilée	12	31°
Sel marin pulvérisé	5	
Nitrate d'ammoniaque pulv.	5	
Neige ou glace pilée	3	48°
Chlorure de calcium hydraté pulvérisé	4	
Neige ou glace pilée	8	de —55° à —68°
Acide sulfurique 4, Eau 2, Alcool 4	10	

CAPACITÉS CALORIFIQUES D'UN CERTAIN NOMBRE DE SUBSTANCES SOLIDES. (1)

Métalloïdes ou Métaux.

Substance	Capacité
Acier	0,117
Antimoine	0,051
Argent	0,057
Arsenic	0,081
Bismuth	0,031
Cadmium	0,057
Cobalt	0,107
Cuivre	0,095
Étain	0,056
Fer	0,114
Fonte	0,130
Iode	0,054
Laiton	0,094
Magnésium	0,250
Manganèse	0,120
Nickel	0,108
Or	0,032
Palladium	0,059

Nota. — Tous les sels dont il est question dans ce tableau sont des sels *anhydres*, c'est-à-dire privés d'eau par fusion dans un creuset de platine. (*Ann. ch. et phys.*, I, 129.)

Phosphore ordinaire	0,179
— rouge	0,170
Platine	0,032
Plomb	0,031
Soufre ordinaire	0,202
— mou trempé	0,184
Zinc	0,095

Oxydes et Sels anhydres.

Acide arsénieux	0,128
— antimonieux	0,095
— borique	0,237
— silicique	0,191
— stannique	0,093
Alumine	0,198
Borate de soude	0,238
Bromure de potassium	0,113
Carbonate de baryte	0,110
— de fer	0,193
— de potasse	0,216
— de soude	0,273
— de chaux (spath)	0,208
— — (arragonite)	0,208
— — (craie)	0,215
— — (marbre gris)	0,210
Chaux vive	0,217
Chlorate de potasse	0,209
Chlorure d'argent	0,090
— de barium	0,089
— de calcium	0,164
— de cuivre	0,138
— de magnesium	0,195
— de mercure (calomel)	0,052
— (bi-)de mercure (sublimé)	0,069
— de potassium	0,173
— de plomb	0,066
— de sodium	0,214
— de strontium	0,120
Chromate neutre de potasse	0,185
— acide de potasse	0,189
Iodure (proto-) de mercure	0,039
— (deuto-) de mercure	0,042
— de plomb	0,043
— de potassium	0,082
— de sodium	0,087
Magnésie	0,244
Nitrate d'argent	0,143
— de baryte	0,152
— de potasse	0,239
— de soude	0,278
Oxyde (sesqui-) de fer	0,167
— de fer magnétique	0,168
— de mercure rouge	0,051
— de plomb	0,051
— de zinc	0,125
Phosphate de soude	0,228
Sulfate de chaux	0,196
— de magnésie	0,221
— de potasse	0,190
— de soude	0,231
Sulfure d'argent	0,074
— de cuivre	0,121
— de zinc	0,123
— de plomb	0,051
— de mercure	0,051

Matières diverses.

Bois de chêne	0,570
— de pin	0,650
Charbon de bois	0,241
— coke	0,201
— graphite	0,202
— diamant	0,147
Cristal (flint glass)	0,190
Verre (crown glass)	0,198

CAPACITÉS CALORIFIQUES D'UN CERTAIN NOMBRE DE SUBSTANCES LIQUIDES. (1)

I. — Liquides simples.

Acétone	0,518
Acide acétique cristallisable	0,461
— chlorhydrique à 1,17	0,600
— cyanhydrique	0,588
— nitrique à 1,30	0,661
— sulfurique à 1,84	0,335
Alcool absolu	0,579
Alcool à 85°	0,659
— méthylique (esprit de bois)	0,594
Benzine	0,399
Brôme	0,111
Chloroforme	0,225
Essence de citron	0,488
— de térébenthine	0,421
Éther absolu	0,533
— acétique	0,543

(1) Dans les liquides, la capacité calorifique varie avec la température, et l'accroissement qu'elle éprouve à mesure que la température s'élève est assez sensible pour qu'on ne puisse le négliger. — Les nombres qui figurent dans ce tableau se rapportent à la température moyenne de 15 degrés. (*Ann. ch. et phys.*, 3e série, IX, 348, 349.)

Éther brombydrique	0,215	Huile d'olives	0,310
— cyanhydrique	0,546	Mercure	0,033
— iodhydrique	0,158	Sulfure de carbone	0,238

II. — Mélanges de Liquides

SE DISSOLVANT EN TOUTE PROPORTION. (1)

1 équivalent d'Alcool 6 éq. d'Eau	0,905	1 éq. Chloroforme 1 éq. $\frac{2}{3}$ Éther	0,261
1 éq. Alcool 1 éq. $\frac{4}{5}$ Éther	0,564	4 éq. Chloroforme 1 éq. $\frac{4}{5}$ Alcool	0,274
1 éq. Alcool 2 éq. Sulfure de carbone	0,390	1 éq. Chloroforme 1 éq. $\frac{2}{3}$ Alcool	0,389
1 éq. Éther 1 éq. $\frac{4}{5}$ Sulfure de carbone	0,367	1 éq. Acide cyanhydrique 3 éq. Eau distillée	0,832
1 éq. Chloroforme 3 éq $\frac{4}{5}$ Sulfure de carbone	0,226		

TABLE DE LA RELATION

QUE PRÉSENTENT LES *capacités calorifiques* AVEC LE POIDS ATOMIQUE DES CORPS SIMPLES, ET AVEC LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES CORPS COMPOSÉS.

I. — Corps simples (2).

Antimoine	0,051 × 122	6,22		Manganèse	0,120 × 27,5	3,30
Argent	0,057 × 108	6,16		Mercure	0,033 × 100	3,33
Arsenic	0,081 × 75	6,07		Nickel	0,108 × 29,5	3,19
Bismuth	0,031 × 210	6,51		Or	0,032 × 98 5	3,15
Cadmium	0,057 × 56	3,19		Palladium	0,059 × 53,3	3,14
Cobalt	0,107 × 29,5	3,15		Platine	0,032 × 98,5	3,15
Cuivre	0,095 × 31.7	3,01		Plomb	0,031 × 103,5	3,21
Étain	0,056 × 59	3,30		Potassium	0,169 × 39,1	6,60
Fer	0,114 × 28	3,19		Sodium	0,293 × 23	6,73
Iode	0,054 × 127	6,85		Soufre	0,202 × 16	3,23
Magnésium	0,250 × 12	3,00		Zinc	0,095 × 32,7	3,10

II. — Corps composés (3).

Oxyde de Plomb, PbO	0,051 × 111,5	5,68
— de Mercure, HgO	0,052 × 108	5,61
— de Cuivre, CuO	0,142 × 39,7	5,63
Chlorure d'Argent, Ag^2Cl	0,091 × 143,5	13,05
— de Cuivre, Cu^2Cl	0,138 × 98,9	13,64
— de Mercure, Hg^2Cl	0,052 × 235,5	12,24
— de Potassium, K^2Cl	0,173 × 74,6	12,91
— de Sodium, Na^2Cl	0,214 × 58,5	12,52
— de Baryum, BaCl	0,089 × 104	9,25
— de Strontium, SrCl	0,120 × 79,3	9,51

(1) Pour tous les mélanges, un seul excepté, la capacité calorifique est supérieure à la capacité théorique moyenne des éléments qui les composent (*J. de pharm. et de chimie*, 4e série, V, 246).

(2) *Nota.* — Dans les corps simples, le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est un nombre constant; d'où résulte que la molécule a toujours la même capacité calorifique, quelle que soit sa nature.

Le tableau montre toutefois que, pour sept corps simples, le poids atomique attribué ordinairement à la molécule est deux fois trop fort.

(3) *Nota.* — Dans les corps composés qui ont une constitution chimique semblable, le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est un nombre constant; d'où il résulte que la molécule a toujours la même capacité calorifique, quelle que soit sa nature.

Chlorure de Calcium, CaCl	0,164 × 55,5	9,10
— de Magnésium, MgCl	0,195 × 47,5	9,26
— de Plomb, PbCl	0,066 × 139	9,17
— de Mercure, HgCl	0,069 × 135,5	9,34
— de Zinc, ZnCl	0,136 × 68	9,24
— de Manganèse, MnCl	0,143 × 63,1	9,02
Nitrate d'Argent, Ag^2OAzO^5	0,143 × 170	24,31
— de Potasse, K^2OAzO^5	0,239 × 101,1	24,16
— de Soude, Na^2OAzO^5	0,278 × 85	23,63
Sulfate de Baryte, $BaOSO^3$	0,113 × 116,5	13,16
— de Chaux, $CaOSO^3$	0,196 × 68	13,32
— de Plomb, $PbOSO^3$	0,087 × 151,5	13,18
— de Strontiane, $SrOSO^3$	0,143 × 91,8	13,13
— de Magnésie, $MgOSO^3$	0,221 × 60	13,26
Carbonate de Chaux, $CaOCO^2$	0,210 × 50	10,50
— de Baryte, $BaOCO^2$	0,110 × 98,5	10,83
— de Strontiane, $SrOCO^2$	0,145 × 73,8	10,70
— de Fer, $FeOCO^2$	0,193 × 58	11,19

TABLEAU DES CHALEURS LATENTES DE FUSION ET DE VAPORISATION DE PLUSIEURS SUBSTANCES

I. — Chaleur latente de fusion (1).

Mercure	2,8
Phosphore	5,3
Soufre	9,4
Iode	11,7
Étain	14,2
Brôme	16,2
Argent	21,7
Zinc	28,1
Glace	79,2

II. — Chaleur totale de vaporisation de quelques liquides (2).

Brôme	50,95
Éther iodhydrique	58,95
Sulfure de carbone	96,99
Éther chlorhydrique	97,70
Éther sulfurique	109,67
Essence de térébenthine	139,15
Éther acétique	154,49
Essence de citron	160,49
Alcool amylique	211,78
Alcool absolu	271,49
Eau	637 »

III. — Chaleur totale de vaporisation de l'eau à diverses températures. (Regnault).

0°	606,5	120°	643,1
10°	609,5	130°	646,1
20°	612,6	140°	649,2
30°	615,7	150°	652,2
40°	618,7	160°	655,3
50°	621,7	170°	658,3
60°	624,8	180°	661,4
70°	627,8	190°	664,4
80°	630,9	200°	667,5
90°	633,9	210°	670,5
100°	637,0	220°	673,6
110°	640,0	230°	676,6

A une température quelconque $t°$, on a, pour la chaleur totale de vaporisation de l'eau, la formule suivante :

$$Q = 606,5 + 0,305\,t.$$

(1) Ces chiffres représentent les nombres de calories absorbées par 1 kilogramme de chacune des substances, pour passer de l'état solide à l'état liquide, sans changer de température.

(2) Ces chiffres, donnés par M. Regnault (*Mémoires de l'Institut*, XXVI, 913), représentent les nombres de calories absorbées par 1 kilogramme de chacun des liquides, pour produire les deux effets suivants : 1° pour passer de zéro au point d'ébullition, sans changer d'état ; 2° pour passer de l'état liquide à l'état de vapeur, sans changer de température, c'est-à-dire en conservant celle qui correspond au point d'ébullition sous la pression normale 0,760.

TABLE DES TENSIONS MAXIMA DE LA VAPEUR D'EAU

POUR LES TEMPÉRATURES COMPRISES ENTRE 0° ET 40° (par demi-degrés).

	mm		mm		mm
0° »	4,60	13°,5	11,53	27° »	26,50
0,5	4,77	14 »	11,91	27,5	27,29
1 »	4,94	14,5	12,30	28 »	28,10
1,5	5,12	15 »	12,70	28,5	28,93
2 »	5,30	15,5	13,11	29 »	29,78
2,5	5,49	16 »	13,63	29,5	30,65
3 »	5,69	16,5	13,97	30 »	31,55
3,5	5,89	17 »	14,42	30,5	32,46
4 »	6,10	17,5	14,88	31 »	33,40
4,5	6,31	18 »	15,36	31,5	34,37
5 »	6,53	18,5	15,84	32 »	35,36
5,5	6,76	19 »	16,34	32,5	36,37
6 »	7,00	19,5	16,86	33 »	37,41
6,5	7,24	20 »	17,39	33,5	38,47
7 »	7,49	20,5	17,93	34 »	39,56
7,5	7,75	21 »	18,49	34,5	40,68
8 »	8,02	21,5	19,07	35 »	41,83
8,5	8,29	22 »	19,66	35,5	43,01
9 »	8,57	22,5	20,26	36 »	44,20
9,5	8,86	23 »	20,89	36,5	45,41
10 »	9,16	23,5	21,53	37 »	46,69
10,5	9,47	24 »	22,18	37,5	48,00
11 »	9,79	24,5	22,86	38 »	49,30
11,5	10,12	25 »	23,55	38,5	50,67
12 »	10,46	25,5	24,26	39 »	52,04
12,5	10,80	26 »	24,99	39,5	53,47
13 »	11,06	26,5	25,74	40 »	54,90

Table des valeurs de $1 + 0,00366\,t$, pour toutes les températures comprises entre 0° et + 30°.

Voir, pour les dixièmes de degrés : BUNSEN, *Absorptiométrie*, page 290.

0°	1,00000	8° »	1,02928
0,5	1,00183	8,5	1,03111
1 »	1,00366	9 »	1,03294
1,5	1,00549	9,5	1,03477
2 »	1,00732	10 »	1,03660
2,5	1,00915	10,5	1,03843
3 »	1,01098	11 »	1,04026
3,5	1,01281	11,5	1,04209
4 »	1,01464	12 »	1,04392
4,5	1,01647	12,5	1,04575
5 »	1,01830	13 »	1,04758
5,5	1,02013	13,5	1,04941
6 »	1,02196	14 »	1,05124
6,5	1,02379	14,5	1,05307
7 »	1,02562	15 »	1,05490
7,5	1,02745	15,5	1,05673

16° »	1,05856	23°,5	1,08601
16,5	1,06039	24 »	1,08784
17 »	1,06222	24,5	1,08967
17,5	1,06405	25 »	1,09150
18 »	1,06588	25,5	1,09333
18,5	1,06771	26 »	1,09516
19 »	1,06954	26,5	1,09699
19,5	1,07137	27 »	1,09882
20 »	1,07320	27,5	1,10065
20,5	1,07503	28 »	1,10248
21 »	1,07686	28,5	1,10431
21,5	1,07869	29 »	1,10614
22 »	1,08052	29,5	1,10797
22,5	1,08235	30 »	1,10980
23 »	1,08418		

Table des valeurs de 760 × 1 + 0,00366 *t* pour toutes les températures comprises entre 0° et + 30°.

0°	760,00	15°,5	803,11
0,5	761,39	16 »	804,50
1 »	762,78	16,5	805,89
1,5	764,17	17 »	807,28
2 »	765,56	17,5	808,67
2,5	766,95	18 »	810,06
3 »	768,34	18,5	811,45
3,5	769,73	19 »	812,85
4 »	771,12	19,5	814,24
4,5	772,51	20 »	815,63
5 »	773,90	20,5	817,02
5,5	775,29	21 »	818,41
6 »	776,68	21,5	819,80
6,5	778,08	22 »	821,19
7 »	779,47	22,5	822,58
7,5	780,86	23 »	823,97
8 »	782,25	23,5	825,36
8,5	783,64	24 »	826,75
9 »	785,03	24,5	828,15
9,5	786,42	25 »	829,54
10 »	787,81	25,5	830,93
10,5	789,20	26 »	832,32
11 »	790,59	26,5	833,71
11,5	791,98	27 »	835,10
12 »	793,37	27,5	836,49
12,5	794,76	28 »	837,88
13 »	796,16	28,5	839,27
13,5	797,55	29 »	840,66
14 »	798,94	29,5	842,05
14,5	800,33	30 »	843,44
15 »	801,72		

Table des valeurs de 1 + 0,00018 *t*, pour toutes les températures comprises entre 0° et + 30°.

0°	1,00000	2 »	1,00036
0,5	1,00009	2,5	1,00045
1 »	1,00018	3 »	1,00054
1,5	1,00027	3,5	1,00063

4° »	1,00072
4,5.......	1,00081
5 ».......	1,00090
5,5.......	1,00099
6 ».......	1,00108
6,5.......	1,00117
7 ».......	1,00126
7,5.......	1,00135
8 ».......	1,00144
8,5.......	1,00153
9 ».......	1,00162
9,5.......	1,00171
10 ».......	1,00180
10,5.......	1,00189
11 ».......	1,00198
11,5.......	1,00207
12 ».......	1,00216
12,5.......	1,00225
13 ».......	1,00234
13,5.......	1,00243
14 ».......	1,00252
14,5.......	1,00261
15 ».......	1,00270
15,5.......	1,00279
16 ».......	1,00288
16,5.......	1,00297
17 ».......	1,00306
17°,5	1,00315
18 ».......	1,00324
18,5.......	1,00333
19 ».......	1,00342
19,5.......	1,00351
20 ».......	1,00360
20,5.......	1,00369
21 ».......	1,00378
21,5.......	1,00387
22 ».......	1,00396
22,5.......	1,00405
23 ».......	1,00414
23,5.......	1,00423
24 ».......	1,00432
24,5.......	1,00441
25 ».......	1,00450
25,5.......	1,00459
26 ».......	1,00468
26,5.......	1,00477
27 ».......	1,00486
27,5.......	1,00495
28 ».......	1,00504
28,5.......	1,00513
29 ».......	1,00522
29,5.......	1,00531
30 ».......	1,00540

TABLE DE LA RELATION ENTRE LES DEGRÉS DE L'HYGROMÈTRE DE SAUSSURE

ET L'ÉTAT HYGROMÉTRIQUE OU LA FRACTION DE SATURATION $\frac{f}{F}$, EXPRIMÉE EN CENTIÈMES DE LA TENSION À SATURATION. $t° = +10°$ CENT.

Degrés de l'hygromètre.	$\frac{f}{F}$	Degrés de l'hygromètre.	$\frac{f}{F}$	Degrés de l'hygromètre.	$\frac{f}{F}$	Degrés de l'hygromètre.	$\frac{f}{F}$
0.....	0,00	28.....	13,69	48.....	26,32	68.....	44,89
5.....	2,25	29.....	14,23	49.....	27,06	69.....	46,04
10.....	4,57	30.....	14,78	50.....	27,79	70.....	47,19
11.....	5,05	31.....	15,36	51.....	28,58	71.....	48,51
12.....	5,52	32.....	15,94	52.....	29,38	72.....	49,82
13.....	6 »	33.....	16,52	53.....	30,17	73.....	51,14
14.....	6,48	34.....	17,10	54.....	30,97	74.....	52,45
15.....	6,96	35.....	17,68	55.....	31,76	75.....	53,76
16.....	7,46	36.....	18,30	56.....	32,66	76.....	55,25
17.....	7,95	37.....	18,92	57.....	33,57	77.....	56,74
18.....	8,45	38.....	19,54	58.....	34,47	78.....	58,24
19.....	8,95	39.....	20,16	59.....	35,37	79.....	59,73
20.....	9,45	40.....	20,78	60.....	36,28	80.....	61,22
21.....	9,97	41.....	21,45	61.....	37,31	85.....	69,59
22.....	10,49	42	22,12	62.....	38,44	90.....	79,09
23.....	11,01	43.....	22,79	63.....	39,36	95.....	89,06
24.....	11,53	44.....	23,46	64.....	40,39	100.....	100,00
25.....	12,05	45.....	24,13	65.....	41,42		
26.....	12,59	46.....	24,86	66.....	42,58		
27.....	13,14	47.....	25,59	67.....	43,73		

POUVOIRS DIATHERMANES.

En représentant par 100 le nombre des rayons calorifiqués qui traversent les deux lames de verre de l'auge à liquides, on a pour les rayons transmis par les liquides de nature différente qui s'y trouvent interposés les nombres suivants :

I. — Liquides simples.

Sulfure de carbone	126,0
Chloroforme	75,6
Acide cyanhydrique	69,6
Huile d'amandes douces décolorée	48,3
— — ordinaire	46,5
— de foie de morue blonde	46,5
Essence de térébenthine	46,5
Essence de citron distillée	44,7
Huile de foie de morue brune	43,8
Éther	40,5
Benzine	39,9
Huile de ricin	39,7
Huile de croton tiglium	37,6
Essence de menthe	33 »
Acide acétique	29,3
Alcool absolu	27,8
Éther acétique	24,6
Glycérine	23,7
Sirop de gomme	20,7
Sirop d'éther	20,2
Extrait de Saturne	19,0
Ammoniaque	18,9
Acide chlorhydrique	18,5
Eau distillée	18,5
Laudanum de Sydenham	15,9
Laudanum de Rousseau	13,7

II. — Liquides composés.

Eau	100gr	19,55
Sucre	25	
Eau	100	19,63
Sucre	50	
Eau	100	19,81
Sucre	100	
Eau	100	21,50
Sucre	200	
Sucre	10	20,3
Eau distillée	50	
Sucre de lait	10	20,3
Eau distillée	50	
Gomme	10	19,8
Eau distillée	50	
Chlorure de potassium	10	19,8
Eau distillée	40	
Chlorure de sodium	10	19,0
Eau distillée	40	
Chlorure de sodium	10	18,7
Eau distillée	100	
Chlorhydrate d'ammoniaque	10	18,5
Eau distillée	40	
Alun de potasse	10	18,5
Eau distillée	90	
Alun d'ammoniaque	10	18,5
Eau distillée	90	
Acide cyanhydrique	10	26,4
Eau distillée	10	
Acide tartrique	10	19,0
Eau distillée	10	
Acide citrique	10	19,2
Eau distillée	10	
Chlorure de calcium		19,2
Vapeur d'eau pour deliquium		
Chlorure de calcium	10	18,9
Eau distillée	10	
Chlorure de calcium	10	18,5
Eau distillée	20	
Bromure de potassium	10	17,9
Eau distillée	10	
Iodure de potassium	10	17,1
Eau distillée	10	
Sulfate de quinine	2	18,8
Eau distillée acide	25	
Sulfate de cinchonine	2	19,5
Eau distillée acide	25	
Hydrochlor. de morphine	2	18,1
Eau distillée	18	
Hydrochlor. de strychnine	2	18,1
Eau distillée	18	
Sulfate d'atropine	2	18,1
Eau distillée	24	

Éther formique à 22°	1,358
— sulfurique à + 10°	1,359
— 15°	1,357
— 20°	1,354
— 25°	1,352
— 30°	1,349
Glycérine à + 30°	1,468
Huile d'amandes douces E à 22°.	1,471
— de colza »	1,475
— de foie de morue »	1,481
— de foie de raie »	1,486
— de lin »	1,481
— de navette »	1,475
— de noisette »	1,470
— de noix »	1,477
— d'olive »	1,470
— de pavot »	1,479
— de poisson »	1,474
— de ricin »	1,481
— de naphte »	1,475
Humeur aqueuse de l'œil	1,337
— vitrée de l'œil	1,339
Nitrobenzine à 25°	1,546
Nitroglycérine à 13°,5	1,475
Salive	1,339
Sang humain	1,354
Sirop de sucre	1,464
Solution saturée d'alun	1,356
— — de chlorure de calcium	1,575
Soufre fondu	2,148
Sulfure de carbone à 0°	1,644
— 5°	1,640
— 10°	1,635
— 20°	1,624
— 25°	1,622
— 30°	1,618
Vinaigre distillé	1,372
Chlorure de calcium en déliquium	1,428
Acide chlorhydrique	1,408
Solution de KI (poids égaux)	1,430

TABLE INDIQUANT LA VALEUR DES ANGLES CRISTALLOGRAPHIQUES

POUR UN CERTAIN NOMBRE DE SUBSTANCES MINÉRALES.

Carbonate de chaux, spath d'Islande, rhomboèdre	105°,5′ .... 74°,55′
Carbonate de magnésie, giobertite, rhomboèdre	107,25′ .... 72,35′
Carbonate de zinc, calamine terreuse, rhomboèdre	107,40′ .... 72,20′
Carbonate de fer, fer spathique, rhomboèdre	107,0′ ..... 73,0′
Carbonate de chaux magnésifère, dolomie, rhomboèdre	106,15′ .... 73,45′
Nitrate de soude, nitre cubique, rhomboèdre	106,33′ .... 73,27′
Silice, quartz hyalin, rhomboèdre	94,15′ .... 85,45′
Carbonate de chaux, aragonite, prisme droit rhomboïdal	116,10′ .... 63,50′
Carbonate de baryte, $BaOCO^2$, prisme droit rhomboïdal	118,30′ .... 61,30′
Carbonate de strontiane, $SrOCO^2$, prisme droit rhomboïdal	117,32′ .... 62,28′
Sulfate de baryte, $BaOSO^3$, prisme droit rhomboïdal	101,42′ .... 78,19′
Sulfate de strontiane, $SrOSO^3$, prisme droit rhomboïdal	104,0′ ..... 76,0′
Sulfate de potasse, anhydre, prisme droit rhomboïdal	118,30′ .... 61,30′
Sulfate de soude, anhydre $NaOSO^3$, prisme droit rhomboïdal	125,0′ ..... 55,0′
Oxyde noir de manganèse, pyrolusite, prisme droit rhomboïdal	117,49′ .... 62,11′
Sulfure jaune d'arsenic, orpiment, prisme droit rhomboïdal	117,49′ .... 62,11′
Sulfure rouge d'arsenic, réalgar, prisme rhomboïdal oblique	105,34′ .... 74,26′
Inclinaison de la base sur l'arête	113°,55′
Sulfate de fer, couperose verte, prisme rhomboïdal oblique	99°,30′ ... 80°,30′
Sulfate de chaux, gypse, sélénite, prisme rhomboïdal oblique	111°,30′ ... 68°,30′
Inclinaison de la base sur les faces	109°,46′
Sulfate de soude et de chaux, Schelot, prisme rhomboïdal oblique	116°,30′ ... 63°,30′
Inclinaison de la base sur les faces	136°,45′
Carbonate de soude et de chaux, gaylussite, prisme rhomboïdal oblique	111°,10′ ... 68°,50′
Inclinaison de la base sur les faces	96°,30′
Borate de soude, tinckal, prisme rhomboïdal oblique	93°,30′ ... 86°,30′
Soufre natif, octaèdre rhomboïdal, angles entre les plans d'un même sommet	106°,38′ .. 84°,58′
Inclinaison des faces d'un des sommets sur les faces de l'autre	143°,17′
Sulfure d'antimoine, octaèdre rhomboïdal, angles entre les plans d'un même sommet	107°,56′ ... 110°58′
Inclinaison des faces d'un des sommets sur les faces de l'autre	109°,24′

POUVOIR ROTATOIRE D'UN CERTAIN NOMBRE DE SUBSTANCES EMPLOYÉES EN MÉDECINE ET EN PHARMACIE (1).

Matières sucrées.

Sucre de canne...... [a] j =	+	73°,8
Mélitose..................	+	102°,0
Mélézitose................	+	94°,1
Tréhalose.................	+	220°,0
Sucre de lait.............	+	60°,2
Glucose d'amidon..........	+	53°,0
Lévulose à + 15°..........	—	106°,0
Sucre interverti à + 15°....	—	26°,5
Eucaline..................	+	65°,0
Sorbine...................	—	46°,9
Galactose.................	—	83°,3
Quercite..................	+	33°,5
Pinite....................	+	58°,6

Matières gommeuses ou amylacées.

Amidon soluble............	+	211°,0
Dextrine..................	+	138°,7
Inuline...................	—	34°,4
Arabine...................	—	36°,0

Matières neutres.

Asparagine................	+	35°,0
Amygdaline................	—	46°,3
Digitaline................	—	39°,1
Glucose de tannin.........	+	53°,0
Phloridzine...............	—	39°,9
Picrotoxine...............	—	36°,6
Salicine..................	—	72°,8
Santonine.................	—	230°,0
Sorbine...................	—	46°,9

Huiles fixes et volatiles (2).

Camphre du Japon.........	+	47°,4
— de Bornéo........	+	33°,4
— de succin.........	+	4°,5
— gauche...........	—	47°,4
Essence de bergamotte. [a] j =	+	18°,4
— de camomille......	+	48°,8
— de carvi...........	+	87°,3
— de cédrat..........	+	88°,8
— de citron..........	+	87°,0
— de copahu.........	—	17°,5
— de fenouil.........	+	8°,1
— de genièvre........	—	14°,8
— de lavande........	—	21°,2
— de menthe poivrée anglaise........	—	34°,3
— de menthe française.	—	14°,3
— de menthe pouliot..	+	25°,1
— de muscades.......	+	34°,3
— de Néroli..........	+	10°,2
— de Portugal........	+	105°,2
— de romarin........	+	14°,7
— de santal..........	—	24°,3
— de sassafras........	+	2°,4
— de sauge..........	—	8°,9
— de térébenthine....	—	43°,5
— de thym..........	—	11°,2
(3) Huile de ricin.... [a] r =	+	4°,8
Baume de copahu..........	—	25°,8

Matières minérales.

Quartz dextrogyre.........	+	2400°,0
— lévogyre...........	—	2400°,0

Alcaloïdes.

Atropine..................	—	14°,5
Aconitine.................	—	8°,6
Brucine...................	—	79°,9
Cicutine..................	+	20°,7
Cinchonine...............	+	309°,7
Codéine..................	—	154°,2
Morphine.................	—	113°,8
Narcéine.................	—	8°,7

(1) Toutes ces substances sont supposées assez transparentes pour que la lumière les traverse sous l'épaisseur de 1 décimètre, et sous l'unité de densité. Le pouvoir [a] se rapporte à la teinte sensible ou au rayon jaune.

(2) Essence d'amandes amères [a] j = 0
« de girofle » = 0
» de cannelle de Chine » = 0

(3) Huile d'amandes douces, amandes amères, noix, noisettes, olives, pavots, faîne, ben, navette, moutarde noire, poisson, foie de morue blanche, foie de morue blonde, [a] r = 0.

Alcaloïdes (Suite).

Nicotine	— 121°,9
Quinidine (Pasteur)	+ 250°,75
Quinine	— 165°,2
Cinchonidine (Pasteur)	— 144°,61
Strychnine	— 172°,2

Sels d'alcaloïdes.

Sulfate de quinine	— 193°,0
— de cinchonine	+ 259°,5
Chlorhydrate de morphine	— 114°,8

TABLE DE CLERGET POUR L'ESSAI DES MATIÈRES SUCRÉES AU MOYEN DU SACCHARIMÈTRE.

Cette table ne renferme que la colonne d'inversion relative à la température de + 15°.

Effet de l'inversion. — Observation à + 15°.	TITRE CHERCHÉ par poids A.	par volume B.	Effet de l'inversion. — Observation à + 15°.	TITRE CHERCHÉ par poids A.	par volume B.	Effet de l'inversion. — Observation à + 15°.	TITRE CHERCHÉ par poids A.	par volume B.
1,4	1	1,64	47,8	35	57,64	94,1	69	113,64
2,7	2	3,29	49,1	36	59,29	95,5	70	115,29
4,1	3	4,94	50,5	37	60,94	96,9	71	116,94
5,5	4	6,58	51,9	38	62,58	98,3	72	118,59
6,8	5	8,23	53,2	39	64,23	99,6	73	120,23
8,2	6	9,88	54,6	40	65,88	101,0	74	121,88
9,5	7	11,52	56,0	41	67,53	102,4	75	123,53
10,9	8	13,17	57,3	42	69,17	103,7	76	125,17
12,3	9	14,82	58,7	43	70,82	105,1	77	126,82
13,6	10	16,47	60,1	44	72,47	106,5	78	128,47
15,0	11	18,11	61,4	45	74,11	107,8	79	130,12
16,4	12	19,76	62,8	46	75,76	109,2	80	131,76
17,5	13	21,41	64,1	47	77,41	110,6	81	133,41
19,1	14	23,05	65,5	48	79,06	111,9	82	135,06
20,5	15	24,70	66,9	49	80,70	113,3	83	136,70
21,8	16	26,35	68,2	50	82,35	114,7	84	138,35
23,2	17	28,00	69,6	51	84,00	116,0	85	140,00
24,6	18	29,64	71,0	52	85,64	117,4	86	141,65
25,9	19	31,29	72,3	53	87,29	118,7	87	143,29
27,3	20	32,94	73,7	54	88,94	120,1	88	144,94
28,7	21	34,58	75,1	55	90,59	121,5	89	146,59
30,0	22	36,28	76,4	56	92,23	122,8	90	148,23
31,4	23	37,88	77,8	57	93,88	124,2	91	149,88
32,8	24	39,53	79,2	58	95,53	125,6	92	151,53
34,1	25	41,17	80,5	59	97,17	126,9	93	153,18
35,5	26	42,82	81,9	60	98,82	128,3	94	154,82
36,8	27	44,47	83,3	61	100,47	129,7	95	156,47
38,2	28	46,11	84,6	62	102,12	131,0	96	158,12
39,6	29	47,76	86,0	63	103,76	132,4	97	159,76
40,9	30	49,41	86,4	64	105,41	133,8	98	161,41
42,3	31	51,06	88,7	65	107,06	135,1	99	163,06
43,7	32	52,70	90,1	66	108,70	136,5	100	164,71
45,0	33	54,35	91,4	67	110,35			
46,4	34	56,00	92,8	68	112,00			

RELATION ENTRE LES DEGRÉS DU SACCHARIMÈTRE ET CEUX DU POLARIMÈTRE.

RELATION entre les degrés du saccharimètre et la proportion de sucre contenue dans une urine de diabétique, lorsque le tube d'observation a une longueur de 50 centimètres.

I. — Relation entre les degrés du saccharimètre

ET LES DEGRÉS DU POLARIMÈTRE.

Degrés du saccharimètre (1). — Longueur = 0m,20	DEGRÉS DU POLARIMÈTRE (2). Longueur = 0m,20.	Longueur = 0m,50.
5°	1°,21	3°,04
10	2,43	6,07
15	3,64	9,10
20	4,86	12,14
25	6,07	15,17
30	7,29	18,24
35	8,50	21,25
40	9,72	24,30
45	10,93	27,32
50	12,15	30,35
55	13,36	33,40
60	14,58	36,42
65	15,78	39,45
70	17,01	42,49
75	18,22	45,55
80	19,44	48,56
85	20,65	51,62
90	21,87	54,63
95	23,08	57,70
100	24,31	60,70

II. — Relation entre les degrés du saccharimètre

ET LES PROPORTIONS DE SUCRE DE DIABÈTES, QUAND LE TUBE D'OBSERVATION A 50 CENTIMÈTRES DE LONGUEUR.

Lorsque la proportion de matière sucrée qui existe dans une solution ou dans une urine diabétique est très-faible, on peut employer avec avantage un tube de 0m,50 de longueur, à la condition, bien entendu, de décolorer parfaitement le liquide. L'observation se faisant alors sous une épaisseur 2 fois 1/2 plus considérable que dans le cas ordinaire, la déviation angulaire est elle-même 2 fois 1/2 plus grande pour la même quantité de sucre. Le tableau suivant met en regard, pour ce nouveau cas, les degrés du saccharimètre, et les proportions de sucre auxquelles ils correspondent :

Degrés du saccharimètre.	Proportion du sucre diabétique par litre.
1°	gr. 0,90
2	1,80
3	2,70
4	3,60
5	4,50
6	5,40
7	6,30
8	7,20
9	8,10
10	9,00
11	9,90
12	10,80
13	11,70
14	12,60
15	13,50

D'une manière générale, chaque degré correspondant à 0g,90 de sucre de diabétique par litre, si n représente le degré indiqué par le saccharimètre, la proportion x de sucre par litre d'urine est donnée par la formule $x = n \times 0{,}90$.

(1) Chacun des degrés du saccharimètre correspond au cas où, par le mouvement du compensateur, on a rétabli l'égalité des deux teintes de la lame biquartz. En appelant n le degré du compensateur auquel correspond le zéro du vernier, on a, pour la proportion x du sucre de canne contenu dan 100 centimètres cubes de dissolution :

$$x = 16^{g},471 \times \frac{n}{100}.$$

(2) Chacun des degrés du polarimètre correspond au cas où, par le mouvement de l'analyseur, on a amené l'image extraordinaire au minimum d'éclat (teinte sensible). En appelant a la déviation angulaire qu'on a fait subir à la section principale du spath analyseur, on a pour la proportion x de sucre de canne contenu dans 100 centimètres cubes de dissolution :

$$x = \frac{a \times 1}{2 \times 73{,}8},$$

le tube étant supposé de 2 décimètres.

TABLEAU DES CONCORDANCES DES DEGRÉS DU LACTOBUTYROMÈTRE AVEC LES QUANTITÉS DE BEURRE CONTENUES DANS 1 KILOGRAMME DE LAIT.

Degré au lactobutyromètre.	Poids du beurre par litre.	Degré au lactobutyromètre.	Poids du beurre par litre.	Degré au lactobutyromètre.	Poids du beurre par litre.	Degré au lactobutyromètre.	Poids du beurre par litre.
	gr.		gr.		gr.		gr.
0°,0	12,60	7°,2	29,37	13°,0	42,89	18°,8	56,40
0,5	13,76	7,4	29,84	13,2	43,36	19,0	56,87
1,0	14,93	7,6	30,31	13,4	43,83	19,2	57,34
1,5	16,09	7,8	30,77	13,6	44,29	19,4	57,80
2,0	17,26	8,0	31,24	13,8	44,76	19,6	58,27
2,2	17,73	8,2	31,70	14,0	45,22	19,8	58,73
2,4	18,19	8,4	32,17	14,2	45,69	20,0	59,20
2,6	18,66	8,6	32,64	14,4	46,16	20,2	59,67
2,8	19,12	8,8	33,10	14,6	46,62	20,4	60,13
3,0	19,59	9,0	33,57	14,8	47,09	20,6	60,60
3,2	20,05	9,2	34,03	15,0	47,55	20,8	61,06
3,4	20,52	9,4	34,50	15,2	48,02	21,0	61,53
3,6	20,99	9,6	34,97	15,4	48,48	21,2	62,00
3,8	21,45	9,8	35,43	15,6	48,95	21,4	62,46
4,0	21,92	10,0	35,90	15,8	49,42	21,6	62,93
4,2	22,39	10,2	36,36	16,0	49,88	21,8	63,39
4,4	22,85	10,4	36,83	16,2	50,34	22,0	63,86
4,6	23,32	10,6	37,30	16,4	50,81	22,2	64,33
4,8	23,78	10,8	37,76	16,6	51,28	22,4	64,79
5,0	24,25	11,0	38,23	16,8	51,74	22,6	65,26
5,2	24,71	11,2	38,70	17,0	52,21	22,8	65,72
5,4	25,18	11,4	39,16	17,2	52,68	23,0	66,19
5,6	25,65	11,6	39,63	17,4	53,14	23,2	66,66
5,8	26,11	11,8	40,10	17,6	53,61	23,4	67,12
6,0	26,58	12,0	40,56	17,8	54,07	23,6	67,59
6,2	27,04	12,2	41,03	18,0	54,54	23,8	68,05
6,4	27,51	12,4	41,49	18,2	55,00	24,0	68,52
6,6	27,98	12,6	41,96	18,4	55,47	24,5	69,68
6,8	28,44	12,8	42,42	18,6	55,94	25,0	70,85
7,0	28,91						

TABLEAU REPRÉSENTANT LES RAIES

QUE FAIT APPARAITRE DANS UN SPECTRE CONTINU L'APPARITION DANS LA FLAMME DE DIVERS CORPS SIMPLES.

I. — Métaux alcalins. — Métalloïdes (1).

Potassium. — 68. 150. 202.
Sodium. — 100. (raie D).
Lithium. — 82. 94.
Rubidium. — 66. 67. 188. 189.

Cæsium. — Deux raies très-éclatantes dans le bleu.
Thallium. — Une seule raie très-brillante dans le vert.

(1) On suppose que le micromètre, divisé en 225 parties, recouvre exactement le spectre depuis l'extrême rouge jusqu'à l'extrême violet. La 100e division coïncide très-exactement avec la raie D du spectre solaire.

Indium. — Deux raies très-vives, l'une dans le bleu, l'autre dans le violet. Ces deux raies sont assez distantes l'une de l'autre.

Hydrogène. — Trois raies très-nettes : une dans le rouge, en coïncidence avec la raie C; une seconde dans le bleu, en coïncidence avec la raie F; la troisième dans l'indigo, un peu avant la raie G.

Phosphore. — Trois raies : l'une à l'entrée du vert; la deuxième au milieu du vert, en coïncidence avec la raie E; la troisième au commencement du bleu.

II. — Métaux proprement dits (1).

Baryum. — 1031.1083.1274.1287.1371 1989.2031.

Calcium. — 1029.1218.1219.1221.1224 1228.1229.1235.1443.1522.1528.1530 1532.1533.1628.2058.

Cobalt. — 1319.1438.1440.1448.1449 1510.1525.1527.1566.2071.2103.2132 2150.2058.

Chrôme. — 1385.1601.1604.1606.

Cuivre. — 1082.1497.1588.1674.1741.

Fer. — 1096.1200.1207.1218.1231.1240 1242.1245.1337.1343.1351.1352.1362 1367.1372.1380.1384.1389.1390.1397 1401.1410.1421.1423.1425.1428.1450 1451.1462.1463.1466.1473.1487.1506 1508.1522.1523.1527.1569.1577.1623 1627.1650.1653.1655.1662.1693.1701 1960.2001.2005.2007.2041.2042.2058 2066.2067.2082.

Magnésium. — 1634.1648.1655.

Nickel. — 1005.1029.1324.1643.1653 1672.1684.1690.1697.1727.1748.1749 1775.1776.1920.1925.1987.2008.2025 2064.2073.2086.2112.2115.2163.2199 2249.

Or. — 2150.

Strontium. — 1274.1320 (et les 4 raies dans le rouge).

Zinc. — 2136.2240.

TABLEAU INDIQUANT LES DIMENSIONS DES GLOBULES DU SANG

DANS DIVERSES ESPÈCES DU RÈGNE ANIMAL ET CELLE DES **GLOBULES D'AMIDON** DANS DIVERSES ESPÈCES DU RÈGNE VÉGÉTAL.

I. — Globules du sang (2).

ANIMAUX A GLOBULES CIRCULAIRES.

	Diamètre des globules. mm
Homme	0,008
Singe, chien, lapin, cochon, cochon d'Inde	0,007
Ane, chat, souris	0,006
Chamois, cerf	0,005
Mouton, cheval, mulet, bœuf	0,003
Oreillard	0,003
Chèvre	0,003
Escargot de vigne	0,010

ANIMAUX A GLOBULES ELLIPTIQUES.

	Grand diamètre. mm	Petit diamètre. mm
Salamandre	0,033	0,018
Grenouille commune	0,022	0,013
Tortue terrestre	0,021	0,012
Couleuvre	0,020	0,010
Vipère	0,017	0,010
Orvet	0,015	0,009
Lézard gris	0,015	0,009
Pigeon, dinde, canard	0,013	0,010
Poulet	0,012	0,010
Paon, oie, corbeau, moineau	0,012	0,010
Dromadaire, alpaga	0,008	0,004

(1) Les raies fournies par les métaux usuels étant en général nombreuses et souvent très-voisines, on suppose le micromètre divisé en 2250 parties depuis l'extrême rouge jusqu'à l'extrême violet. La raie D du spectre solaire coïncide alors avec la 1000e division du micromètre.

(2) Voy. Pelouze et Fremy, VI, 493.

II. — Globules d'amidon (1).

	Diamètre des globules.		Diamètre des Globules.
	mm		mm
Colombo (racine)	0,180	Maïs gros (fruits)	0,030
Canna gigantea (rhizôme)	0,175	Sorgho rouge (fruit)	0,030
Arrow root (rhizôme)	0,140	Cactus Brasiliensis (tige)	0,020
Pommes de terre (tubercules)	0,140	Rhubarbe (racine)	0,015
Lis (bulbes)	0,115	Globba nutans (pollen)	0,015
Oxalis crenata (tubercules)	0,100	Millet (panicum italicum)	0,010
Sagou importé	0,075	Nopal raquette (cactus opuntia)	0,010
Fèves grosses (graines)	0,070	Ailanthe globuleux (écorce)	0,008
Lentilles (graines)	0,067	Panais (racine)	0,007
Haricots (graines)	0,063	Betterave (graine)	0,004
Pois gros (graines)	0,050	Cardamome (grand et petit)	0,003
Blé blanc (fruits)	0,050	Chenopodium quinoa (petit riz)	0,002
Patates (tubercules)	0,045		
Salep (tubercules)	0,045		

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS DES PRINCIPAUX CORPS SIMPLES.

L'HYDROGÈNE H = 1

Aluminium, Al (Dumas)	13,7	Hydrogène, H (Dumas)	1,0
Antimoine, Sb (Dumas)	122,0	Iode, I (Dumas, Marignac)	127,0
Argent, Ag (Marignac)	108,0	Magnésium, Mg (Marchand et Scherer)	12,0
Arsenic, As (Pelouze, Berzelius)	75,0	Manganèse, Mn. (Berzelius)	27,5
Azote, Az (Marignac)	14,0	Mercure, Hg (Erdmann et Marchand)	100,0
Baryum, Ba (Dumas)	68,6	Nickel, Ni (Dumas, Marignac)	29,5
Bismuth, Bi (Dumas)	210,0	Or, Au (Levol, Berzelius)	98,5
Bore, Bo (Berzelius)	11,0	Oxygène, O (Dulong et Berzelius	8,0
Brome, Br (Marignac)	80,0	Phosphore, Ph. (Dumas)	31,0
Cadmium, Ca (de Hauer)	56,0	Platine, Pt (Andrews)	98,5
Calcium, Ca (Dumas)	20,0	Plomb, Pb (Berzelius, Dumas)	103,5
Carbone, C (Dumas)	6,0	Potassium, K (Marignac, Stas)	39,1
Chlore, Cl	35,5	Silicium, Si (Dumas)	28,0
Chrome, Cr (Peligot)	26,3	Sodium, Na (Pelouze, Stas)	23,0
Cobalt, Co (Dumas)	29,5	Soufre, S (Erdmann et Marchand)	16,0
Cuivre, Cu (Erdmann et Marchand)	31,7	Strontium, Sr (Dumas)	43,8
Étain, Sn (Dumas)	59,0	Zinc, Zn (Erdmann)	32,7
Fer, Fe (Erdmann et Marchand)	28,0		
Fluor, Fl (Louyet)	19,0		

1) Voy. Pelouze et Fremy, IV, 974.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES

PROBLÈMES DE PHYSIQUE.

TABLEAUX ET DOCUMENTS DIVERS.

FIN.

PARIS. — IMPRIMERIE DE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2.

BERZELIUS. **Théorie des proportions chimiques**, et table synoptique des poids atomiques des corps simples, et de leurs combinaisons. 2e édition. Paris, 1835, 1 vol. in-8 .... 8 fr.

BOULLAY. **Méthode de déplacement**, par P.-F.-G. Boullay, membre de l'Académie de médecine. Paris, 1833, in-8 de 64 pages et 1 planche. 2 fr.

BRUCKE. **Des couleurs, au point de vue physique, physiologique, artistique et industriel**, par Ernest Brucke, professeur à l'Université de Vienne, traduit de l'allemand par P. Schutzenberger. Paris, 1866, in-18 jésus, avec 46 figures .... 4 fr.

CAVENTOU (J.-B.). **Recherches chimiques sur quelques matières animales** saines et morbides. Paris, 1843, in-8 (1 fr.) .... 25 c.

CHEVREUL (E.). **Histoire des connaissances chimiques. Tome Ier**, 1866, in-8 de 480 pages avec une planche .... 9 fr.

DUMAS. **Chimie physiologique et médicale.** 1846, in-4 de 439 pages .... 5 fr.

— **Essai de statistique chimique** des êtres organisés. Deuxième édition augmentée de documents numériques. 1842, in-8, 88 pages .... 2 fr.

DUTROCHET (M.). **Recherches physiques sur la force épipolique**, 1842-1843. 2 parties formant ensemble 420 pages avec 2 planches comprenant 63 figures .... 2 fr.

GUÉRARD. **Mémoire sur la gélatine** et les tissus organiques d'origine animale qui peuvent servir à la préparer, par le docteur Alph. Guérard, membre de l'Académie de médecine. Paris, 1871, in-8 de 130 pages.... 2 fr. 50

HOEFER (F.). **Nomenclature et classification chimiques**, suivies d'un lexique historique et synonymique comprenant les noms anciens, les formules, les noms nouveaux, le nom et la date de la découverte des principaux produits de la chimie. Paris, 1845, in-12, avec tableaux (3 fr.)..... 1 fr. 50

LEFRANC (E.). **De l'acide atractylique et des atractylates**, produits extraits de la racine d'*Atractylis cummifora*. Paris, 1869, gr. in-8 de 38 p., 3 planches .... 2 fr.

LIEBIG (G.). **Manuel pour l'analyse des substances organiques**, suivi de l'examen critique des procédés et des résultats de l'analyse élémentaire des corps organiques, par F.-V. Raspail. Paris, 1838, in-8, figures. (3 fr. 50 c.) .... 1 fr.

LOW (David). **An inquiry into the nature of the simple bodies of chemistry.** 2e édition. London, 1848, 1 vol. in-8 de VIII-344 pag. Cartonné. 5 fr.

MICÉ (L.). **Rapport méthodique sur les progrès de la chimie organique pure en 1868**, avec quelques détails sur la marche de la chimie physiologique, par L. Micé, professeur à l'École de médecine de Bordeaux, etc. Paris, 1869, 1 vol. gr. in-8 de 446 pages .... 6 fr.

— **De la notation atomique** et de sa comparaison avec la notation en équivalents. Paris, 1871, 1 vol. gr. in-8 de 70 pages .... 1 fr. 50

MILLON (E.). **Éléments de chimie organique**, comprenant les applications de cette science à la physiologie animale. Paris, 1845-1848, 2 vol. in-8 (6 fr.) .... 3 fr.

— **Recherches chimiques sur le mercure** et sur les constitutions salines. Paris, 1846, in-8 (2 fr. 50) .... 50 c.

— **Sa vie, ses travaux de chimie et ses études économiques et agricoles sur l'Algérie.** Paris, 1870, 1 vol. gr. in-8 de 327 pages, avec le portrait de Millon .... 7 fr.

MILLON (E.) ET REISET. **Annuaire de chimie**, comprenant les applications de cette science à la médecine et à la pharmacie, ou Répertoire des découvertes et des nouveaux travaux en chimie faits dans les diverses parties de l'Europe, par E. Millon et J. Reiset, avec la collaboration de MM. F. Hoefer et J. Nicklès. Paris, 1845-1851, 7 vol. in-8 (52 fr. 50) .... 7 fr.

— Séparément les années 1845, 1846, 1847, chaque volume .... 1 fr. 50

2e Série. — N° 80. Novembre 1875

BULLETIN MENSUEL DES NOUVELLES PUBLICATIONS

DE LA

LIBRAIRIE DE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS

Rue Hautefeuille, 19, près le boulevard Saint-Germain, à Paris.

ÉTUDE MÉDICO-LÉGALE ET CLINIQUE

SUR L'EMPOISONNEMENT

Par Ambroise TARDIEU

AVEC LA COLLABORATION

DE Z. ROUSSIN,

Pharmacien en chef de l'hôpital militaire du Gros-Caillou
Professeur agrégé à l'École de médecine du Val-de-Grâce,

pour la partie de l'expertise médico-légale relative à la recherche chimique des poisons.

DEUXIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE

1875. Un volume in-8 de xx-1236 pages avec 2 pl. et 54 fig. — 14 fr.

M. Tardieu s'est attaché, après avoir fait connaître les conditions dans lesquelles s'accomplit d'ordinaire l'empoisonnement, à donner une description étendue des symptômes et des lésions, de la marche et des différentes formes de chaque genre d'empoisonnement. Passant ensuite en revue les questions médico-légales que peuvent faire naître les divers cas d'empoisonnement, il a cherché à fixer les éléments du diagnostic, à faire ressortir les signes tirés des symptômes et des lésions qui peuvent permettre de distinguer chaque espèce des maladies spontanées ou des autres empoisonnements avec lesquels on pourrait le confondre; il s'est efforcé de déterminer avec précision les doses auxquelles commence l'action vénéneuse de telle ou telle substance, le temps que chaque poison met à agir, la durée que peut avoir chaque empoisonnement. Ces données intéressent au même degré le médecin légiste et le médecin praticien.

L'auteur a cru utile de donner pour chaque empoisonnement un choix d'exemples puisés dans la science ou dans sa propre pratique; les uns consistant en observations cliniques propres à confirmer par le contrôle des faits les descriptions pathologiques; les autres comprenant des rapports et des expertises complètes, destinés à éclairer dans leur application pratique les questions médico-légales qui se rapportent aux principales espèces d'empoisonnement; à cette occasion sont citées ou résumées les grandes affaires criminelles qui, tant en France qu'à l'étranger, ont à diverses époques suscité des débats intéressants pour la science.

2° Série, n° 42. BULLETIN MENSUEL 15 Octobre 1874.

LIBRAIRIE

J.-B. BAILLIÈRE & FILS

PHYSIQUE, CHIMIE
ARTS INDUSTRIELS, PHARMACIE

PARIS

RUE HAUTEFEUILLE, 19, PRÈS LE BOULEVARD SAINT-GERMAIN

Londres
BAILLIÈRE, TINDALL AND COX,
King Williams Street, 20.

Madrid
CARLOS BAILLY-BAILLIÈRE.
Plaza Topete, 8.

DERNIÈRES NOUVEAUTÉS

Traité de chimie hydrologique, comprenant des notions générales d'hydrologie et l'analyse chimique des eaux douces et des eaux minérales, par J. Lefort, membre de l'Académie de médecine. *Seconde édition*. 1 vol. in-8, 800 pages avec 50 fig. et 1 planche chromo-lithographiée. 12 fr.

Nouveau Dictionnaire des falsifications et des altérations des aliments, des médicaments et de quelques produits employés dans les arts, l'industrie et l'économie domestique, l'exposé des moyens scientifiques et pratiques, d'en reconnaître le degré de pureté, l'état de conservation, par J. Léon Soubeiran, professeur à l'École de pharmacie de Montpellier. 1 vol. gr. in-8, 640 pages avec 218 fig. cart. 14 fr.

Nouveaux éléments de pharmacie, par M. A. Andouard, professeur à l'École de médecine de Nantes. 1 vol. in-8, 880 p. avec 120 fig. 14 fr.

Aide-mémoire de pharmacie, Vade-mecum du pharmacien à l'officine et au laboratoire, par E Ferrand, pharmacien à Paris. 1 vol. in-18 jésus, 650 pages avec 159 figures. Cartonné. 6 fr.

Traité du microscope, son mode d'emploi, ses applications à l'étude des injections, à l'anatomie humaine et comparée, à l'anatomie médico-chirurgicale, à l'histoire naturelle animale et végétale et à l'économie agricole, par Ch. Robin, professeur à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Institut. 1 vol. in-8, 1028 pages avec 317 figures et 3 planches. Cartonné. 20 fr.

Traité élémentaire de physique médicale, par W. Wundt, professeur à l'Université de Heidelberg. Traduit avec de nombreuses additions, par F. Monoyer, professeur agrégé à la faculté de médecine de Nancy. 1 vol. in-8, 704 p. avec 396 fig. y compris 1 pl. chromolithographiée. 12 fr.

ENVOI FRANCO CONTRE UN MANDAT SUR LA POSTE.

ANDOUARD. **Nouveaux éléments de pharmacie**, par A. ANDOUARD, professeur à l'École de médecine de Nantes. Paris, 1874, 1 vol. in-8 de 880 pages avec 120 figures. 14 fr.

Annuaire pharmaceutique, exposé analytique des travaux de pharmacie, physique, histoire naturelle pharmaceutique, hygiène, toxicologie et pharmacie légale. Fondé par O. REVEIL et L. PARISEL, continué par MEHU, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, paraît chaque année en janvier. douzième année, 1874. 1 vol. in-18 de 336 pages. 1 fr. 50

Déjà publié : 1863-1873, 11 vol. in-18 jésus de chacun 400 pages avec figures. Prix de chaque volume. 1 fr. 50

BARRESWIL. **Documents académiques et scientifiques sur le tannate de quinine.** Paris, 1852, in-8 de 60 pages. 75 c.

BAUDRIMONT (A.). **Traité de chimie générale** et expérimentale avec les applications aux arts, à la médecine, à la pharmacie, etc. Paris. 1844-46, 2 vol. in-8 avec 260 figures. 10 fr.

BENOIT (E.). **Traité élémentaire et pratique des manipulations chimiques**, et de l'emploi du chalumeau, suivi d'un Dictionnaire descriptif des produits de l'industrie susceptibles d'être analysés. Paris, 1854, 1 vol. in-8. 444 pages. (8 fr.). 3 fr.

BERZELIUS. **Théorie des proportions chimiques**, et table synoptique des poids atomiques des corps simples, et de leurs combinaisons. 2e édition. Paris, 1835, 1 vol. in-8. (8 fr.). 3 fr.

BIOT. **Instructions pratiques sur l'observation et la mesure des propriétés optiques** appelées rotatoires. Paris, 1845, in-4, 75 p. 1 fr.

BOULLAY **Méthode de déplacement**, par P.-F.-G. BOULLAY, membre de l'Académie de médecine. Paris, 1833, in-8 de 64 pages et 1 pl. 2 fr.

BOURGOIN (Edme). **Chimie organique. Des alcalis organiques.** Paris, 1869, gr. in-8, 115 pages. 3 fr.

— **De l'isomérie.** Paris, 1866, in-4, 135 pages. 2 fr. 50

BOYMOND (M.). **De l'urée.** Physiologie, chimie, dosage. Paris, 1872, gr. in-8 de 167 pages avec 2 fig. 3 fr.

BRUCKE. **Des couleurs, au point de vue physique, physiologique, artistique et industriel**, par Ernest BRUCKE, professeur à l'Université de Vienne, traduit de l'allemand, par P. Schutzenberger. Paris, 1866, 1 vol. in-18 jésus, avec 46 fig. 4 fr

BYASSON (H.). **Des matières amylacées et sucrées**, leur rôle dans l'économie. Paris, 1873, gr. in-8, 112 p. 2 fr. 50

CAILLOT (Amédée). **Histoire et appréciation des progrès de la chimie** au XIXe siècle. Strasbourg, 1838, in-4, 53 pages. 1 fr. 50

CAVENTOU (J.-B.). **Recherches chimiques sur quelques matières animales**, saines et morbides. Paris, 1843, in-8 (1 fr.) 25 c.

CHEVALIER (Charles). **Conseils aux artistes et aux amateurs sur l'application de la chambre claire** (*camera lucida*) à l'art du dessin, ou instruction théorique et pratique sur cet instrument, ses différentes formes et son utilité dans les arts et les sciences. Paris, 1838, gr. in-8. 48 pages, 1 planche. 2 fr.

CHEVREUL. **Des couleurs et de leurs applications aux arts industriels** à l'aide des cercles chromatiques, par E. Chevreul, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, professeur au Muséum d'histoire naturelle de Paris, membre de l'Institut. Paris, 1864, in-f° avec 27 planches colorées. Cartonné. 35 fr.

Table des planches. — Spectre (1). Gammes de tons bleus (1). Zones circulaires des couleurs (2). Cercles chromatiques (10). Gammes chromatiques (13).

— **Histoire des connaissances chimiques.** Tome Ier, 1866, in-8 de 480 p. avec une planche. 9 fr.

Codex medicamentarius, pharmacopée française, rédigée par ordre du gouvernement. 1 fort vol. gr. in-8 cartonné. 9 fr. 50

Le même, franco par la poste. 13 fr. 50

Les pharmaciens se conformeront, pour les préparations et compositions qu'ils devront exécuter et tenir dans leurs officines, aux formules insérées et décrites dans le *Codex* (loi contenant l'organisation des Écoles de pharmacie, 21 germinal an XI, art. 32). — Vu les articles 32 et 38 de la loi du 21 germinal an XI, le nouveau *Codex medicamentarius*, *Pharmacopée française*, édition de 1866, sera et demeurera obligatoire, pour les pharmaciens, à partir du 1er janvier 1867 (décret du 5 décembre 1866).

COLLADON. **Relation d'une descente en mer** dans la cloche dite des plongeurs. Paris, 1826, in-8 (1 fr.). 25 c.

CRIMOTEL. **De l'épreuve galvanique**, ou biscopie électrique, procédé pour reconnaître immédiatement la vie ou la mort. Paris, 1866, in-12 de 48 pages. 2 fr.

DE LA RIVE. **Traité d'électricité théorique et pratique**, par A. de la Rive, membre correspondant de l'Institut de France, professeur émérite de l'Académie de Genève. Paris, 1854-1858, 3 vol. in-8 avec 450 figures. 27 fr.

Les nombreuses applications de l'électricité aux sciences et aux arts, les liens qui l'unissent à toutes les autres parties des sciences physiques, ont rendu son étude indispensable au chimiste aussi bien qu'au physicien, au géologue autant qu'au physiologiste, à l'ingénieur comme au médecin.

Séparément le tome III, Paris, 1858 : Rapports de l'électricité avec les phénomènes naturels; applications de l'électricité. (*Applications physiques, chimiques, physiologiques et thérapeutiques.*) 9 fr.

DESLÉONET (F.). **Théorie générale** des instruments à vent. Paris, 1863, in-4, 80 pages. 1 fr. 50

DESROCHES. **Traité de chimie et de physique**, Paris, 1831, in-8 avec 15 pl. (8 fr.). 2 fr.

DIACON. **Décomposition de la lumière.** Montpellier, 1867, in-8, 136 p. 3 fr.

DUMAS. **Chimie physiologique et médicale**, par J. Dumas, membre de l'Académie des sciences, professeur à la faculté de médecine. Paris, 1846, in-8 de 439 pages. 5 fr.

— **Essai de statistique chimique** des êtres organisés. 2e *édition* augmentée de documents numériques. 1842, in-8, 88 pages. 2 fr.

DUQUESNEL (H.). **De l'aconitine cristallisée** et des préparations d'aconit, étude chimique et pharmacologique. Paris, 1872, grand in-8 de 39 pages. 1 fr. 50

DUTROCHET (M.). **Recherches physiques sur la force épipolique.** 1842-1843, 2 parties formant ensemble 450 pages avec 2 pl. comprenant 63 figures. 2 fr.

FERRAND. **Aide-mémoire de pharmacie**, vade-mecum du pharmacien à l'officine et au laboratoire, par E. Ferrand, pharmacien à Paris, ex-interne lauréat des hôpitaux. Paris, 1872, 1 vol. in-18 de 650 pages avec 159 fig. Cartonné. 6 fr.

FOISSAC **De la météorologie dans ses rapports avec la science de l'homme.** Paris, 1854, 2 vol. in-8. 15 fr.

GALETTI et **JOUNIN.** **De l'électricité en général** et de ses applications en particulier; 1re partie. Paris, 1844, in-8. 1 fr. 25

GUÉRARD (A.). **Lois générales de la chaleur.** Paris, 1843, in-4 de 110 pages. 2 fr.

GUIBOURT (J.-B.) et **HENRY** (N.-E). **Pharmacopée raisonnée ou Traité de pharmacie** pratique et théorique, par N.-E. Henry et J.-B. Guibourt, 3e *édition*, par J.-B. Guibourt. Paris, 1847, in-8 de 800 pages à 2 colonnes avec 22 planches. 8 fr.

HALDAT. **Histoire du magnétisme** dont les phénomènes sont rendus sensibles par le mouvement. Nancy, 1845, in-8. 2 fr.

— **Exposition de la doctrine magnétique** ou Traité physiologique, historique et critique du magnétisme. Paris, 1852, in-8, 320 pages avec 4 planches. 4 fr.

HAUSSMANN (N. V.) **Des subsistances de la France**, du blutage et du rendement des farines et de la composition du pain de munition. Paris, 1848, in-8, 76 p. (2 fr.). 75 c.

HÉBERT (L.). **De l'action de la chaleur** sur les composés organiques. Paris, 1869, in-8, 103 pages. 2 fr.

— **Des alcools.** Paris, 1863, in-4, 60 pages. 1 fr. 25

HOEFER (F.). **Nomenclature et classification chimiques**, suivie d'un lexique historique et synonymique comprenant les noms anciens, les formules, les noms nouveaux, le nom et la date de la découverte des principaux produits de la chimie. Paris, 1845, in-12, avec tableaux (3 fr.). 1 fr. 50

JEANNEL (J.). **Application de l'engrais chimique** à l'horticulture d'ornement, in-8 de 16 pages. 50 c.

LECOQ (H.). **Géographie physique** et météorologique. Paris, 1836, in-8 avec 3 pl. (9 fr.). 3 fr.

LEFORT. **Traité de chimie hydrologique** comprenant des notions générales d'hydrologie et l'analyse chimique des eaux douces et des eaux minérales, par J. Lefort, membre de l'Académie de médecine, de la Société de pharmacie et de la Société d'hydrologie médicale. 2e *édition*, revue et augmentée. Paris, 1873, 1 vol. in-8 de 800 pages avec 50 figures et une planche chromologique. 12 fr.

LEFRANC (E.). **De l'acide atractylique et des Atractylates**, produits extraits de la racine d'*Atractylis cummifora*. Paris, 1869, grand in-8 de 38 p., 3 planches. 2 fr.

LEREBOURS. **Description des microscopes** achromatiques simplifiés. Paris, in-8 de 86 p. avec 2 planches. 2 fr.

LIEBIG (G.). **Manuel pour l'analyse des substances organiques**, suivi de l'examen critique des procédés et des résultats de l'analyse élémentaire des corps organiques, par F.-V. RASPAIL. Paris, 1838, in-8, avec figures (3 fr. 50). 1 fr.

LONGCHAMP. **Sur les produits de la combustion du soufre**, sur les combinaisons de l'oxygène avec le radical du chlore. Paris, 1833, in-8, 36 pages. 1 fr. 25

LOW (David). **An inquiry into the nature** of the simple bodies of chemistry. 2ᵉ *édition*. London, 1848, 1 vol. in-8 de VIII-344 pages. Cartonné. 5 fr.

MAISSIAT. **Études de physique animale.** Paris, 1843, in-8 de 276 pages avec 3 planches et un tableau. 10 fr.

MATTEUCCI (C.). **Traité des phénomènes électro-physiologiques des animaux**, suivi d'études anatomiques sur le système nerveux et sur l'organe électrique de la torpille, par P. SAVI. Paris, 1844, in-8 avec 6 planches. 4 fr.

MELLONI (Macédoine). **Rapport sur le daguerréotype.** Traduction de M. Al. DONNÉ. Paris, 1840, in-8, VIII-111 pages. 2 fr.

MICÉ (L.). **Rapport méthodique sur les progrès de la chimie organique** en 1868, avec quelques détails sur la marche de la chimie physiologique, par L. MICÉ, professeur à l'École de médecine de Bordeaux, etc. Paris, 1869, 1 vol. gr. in-8 de 446 pages. 6 fr.

— **De la notation atomique** et de sa comparaison avec la notation en équivalents. Paris, 1871, 1 vol. gr. in-8 de 70 pages. 1 fr. 50

MILLON (E.). **Éléments de chimie organique**, comprenant les applications de cette science à la physiologie animale. Paris, 1845-1848, 2 vol. in-8 (15 fr.). 3 fr.

— **Recherches chimiques sur le mercure** et sur les constitutions salines. Paris, 1846, in-8 (2 fr. 50). 50 c.

— **Sa vie, ses travaux de chimie** et ses études économiques et agricoles sur l'Algérie. Paris, 1870, 1 vol. gr. in-8 de 327 pages, avec le portrait de Millon. 7 fr.

MILLON (E.) et **REISET.** **Annuaire de chimie**, comprenant les applications de cette science à la médecine et à la pharmacie, ou Répertoire des découvertes et des nouveaux travaux en chimie faits dans les diverses parties de l'Europe, par E. MILLON et J. REISET. Avec la collaboration de MM. HOEFER et J. NICKLÈS. Paris, 1845-1851, 7 vol. in-8 (52 fr. 50). 7 fr.
— Séparément les années 1845, 1846, 1847, chaque volume. 1 fr 50

MITSCHERLICH. **Éléments de chimie**, traduits par Valerius. Bruxelles, 1835-1837, tomes I et II, in-8 avec fig. (14 fr.). 3 fr.

MOITESSIER. **La photographie appliquée** aux recherches micrographiques, par A. MOITESSIER, professeur à la faculté de médecine de Montpellier. Paris, 1866, in-18 de 366 p. avec 41 fig. et 3 pl. photographiques. 7 fr.

MOITESSIER. Recherches sur la salicine et les composés salicyliques. Montpellier, 1864, in-4 de 78 pages. 2 fr. 50

— **Recherches sur la dilatation du soufre.** Montpellier, 1864, in-4 de 32 pages avec 1 planche. 2 fr.

ORFILA (A.-F.). **De la chaleur** dans les phénomènes chimiques. Paris, 1853, in-4 de 100 pages. 1 fr. 50

PALLAS (E.). **De l'influence de l'électricité atmosphérique** et terrestre sur l'organisme. Paris, 1847, in-8 (6 fr.). 3 fr. 50

PAYEN. Théorie de l'action du charbon animal : 1° sur les matières colorantes ; 2° dans son application au raffinage du sucre. Paris, 1822, in-8, 55 pages. 2 fr.

PELTIER (A.). **Météorologie**, observations et recherches expérimentales sur les causes qui concourent à la formation des trombes. Paris, 1840, in-8, 441 p. avec 4 planches. 6 fr.

— **Notice sur la vie** et les travaux scientifiques de J. C. A. Peltier. Paris, 1847, in-8, 472 p. avec un portrait (4 fr.). 2 fr.

PERSOZ. Introduction à l'étude de la chimie moléculaire. Paris, 1839, 1 vol. in-8, fig. (12 fr.). 8 fr.

PIESSE. Des odeurs, des parfums et des cosmétiques, histoire naturelle, composition chimique, préparation, recettes, industrie, effets physiologiques et hygiène des poudres, vinaigres, dentifrices, pommades, fards, savons, eaux aromatiques, essences, infusions, teintures, alcoolats, sachets, etc., par S. Piesse, chimiste parfumeur à Londres, édition française publiée avec le consentement et le concours de l'auteur, par O. Réveil, professeur agrégé à l'École de pharmacie. Paris, 1865, in-18 jésus de 527 pages, avec 86 figures. 7 fr.

PIETRA-SANTA. Essai de climatologie théorique et pratique, par P. de Pietra-Santa. Paris, 1865, in-8, 370 pages avec 47 fig. 7 fr.

POGGIALE. Traité d'analyse chimique par la méthode des volumes, comprenant l'analyse des gaz et des métaux, la chlorométrie, la sulfhydrométrie, l'acidimétrie, l'alcalimétrie, la saccharimétrie, etc., par A.-B. Poggiale, professeur de chimie à l'École de médecine militaire du Val-de-Grâce, pharmacien en chef de l'hôpital, membre de l'Académie de médecine, etc. Paris, 1858, in-8 de 606 pages avec 171 figures. 9 fr.

QUETELET (Ad.). **Anthropométrie** ou mesure des différentes facultés de l'homme. 1871, in-8 de 580 pages avec 2 planches. 12 fr.

— **Météorologie de la Belgique**, comparée à celle du globe. Paris, 1867, 1 vol. in-8 de 505 pages avec figures. 10 fr.

— **Physique sociale** ou essai sur le développement des facultés de l'homme. Tome II, 1869, in-8 de 485 pages. 10 fr.

RASPAIL. Nouveau système de chimie organique, fondé sur les nouvelles méthodes d'observations, précédé d'un Traité complet sur l'art d'observer et de manipuler en grand et en petit dans le laboratoire et sur le porte-objet du microscope, par F.-V. Raspail. 2e *édition*. Paris, 1838, 3 vol. in-8 et atlas in-4 de 20 planches. 30 fr.

REISET (J.). **Recherches pratiques et expérimentales sur l'agronomie.** Paris, 1863, in-8, 252 p. avec 6 pl. 6 fr.

ROBIN (Ch.). **Traité du microscope,** son mode d'emploi, ses applications à l'étude des injections, à l'anatomie humaine et comparée, à l'anatomie médico-chirurgicale, à l'histoire naturelle animale et végétale, et à l'économie agricole, par Ch. Robin, professeur à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Institut. Paris, 1871, 1 vol. in-8, 1028 pages avec 317 fig. et 3 pl. cart. 20 fr.

— **Mémoire sur les objets qui peuvent être conservés** en préparations microscopiques, transparentes et opaques. Paris, 1856, in-8, 64 pages avec fig. 2 fr.

ROBIN (Ch.) et **VERDEIL. Traité de chimie anatomique et physiologique,** normale et pathologique, ou des principes immédiats normaux et morbides qui constituent le corps de l'homme et des mammifères, par Ch. Robin et F. Verdeil. Paris, 1853, 3 vol. in-8, avec atlas de 45 pl. en partie coloriées. 36 fr.

ROBIN (Édouard). **Précis élémentaire de chimie générale,** minérale et organique, expérimentale et raisonnée. Paris, 1853-1854, 2 parties in-8, formant ensemble 340 pages. 4 fr. 50

— Séparément, Ire partie, in-18 de 164 pages. 2 fr.

— **Compendio de filosofia quimica** o de quimica general experimental y razonada : I. Leges que regen las propiedales fisicas. Santa-Cruz de Tenerife, 1865, in-8, 286 pages. 12 fr.

SCOUTETTEN (H.). **De l'électricité** considérée comme une cause principale de l'action des eaux minérales sur l'organisme. Paris, 1864, 1 vol. in-8 de 420 pages. 6fr.

— **Évolution médicale,** ou de l'électricité du sang chez les animaux vivants. Metz, 1870, in-8 de 105 pages. 2 fr. 50

SECCHI. La météorologie et le météorographe à l'Exposition universelle. Paris, 1867, in-8, 32 p., une planche. 2 fr.

SESTIER. De la foudre, de ses formes et de ses effets sur l'homme, les animaux, les végétaux et les corps bruts, des moyens de s'en préserver et des paratonnerres, par le docteur F. Sestier, professeur agrégé de la Faculté de médecine; rédigé sur les documents laissés par M. Sestier et complété par le docteur C. Méhu, pharmacien en chef de l'hôpital Necker. Paris, 1866, 2 vol. in-8. 15 fr.

SOUBEIRAN. Nouveau Dictionnaire des falsifications et des altérations des aliments, des médicaments et de quelques produits employés dans les arts, l'industrie et l'économie domestique; exposé des moyens scientifiques et pratiques d'en reconnaître le degré de pureté, l'état de conservation, de constater les fraudes dont ils sont l'objet, par J. Léon Soubeiran, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier. Paris, 1874, 1 beau vol. gr. in-8 de 640 p. avec 218 fig. Cart. 14 fr.

THELMIER. Des accidents dans les laboratoires de chimie, par le docteur J.-A. Thelmier (Tholomier). Paris, 1866, in-8, 76 pages. 2 fr.

THOMSON (Th.). **Chemistry of organic bodies.** Vegetables. London, 1838, 1 vol. gr. in-8 de 1076 pages, cart. (30 fr.). 15 fr.

VIOLETTE. Emploi des capsules enfumées dans l'analyse chimique. Lille, 1857, in-8 de 6 p. avec une planche. 50 c.

WALFERDIN. **Échelles thermométriques** aujourd'hui en usage. Abaissement du zéro de l'échelle centigrade. Paris, 1855, in-4 de 20 p. 1 fr.

WALKER. **Manipulations électro-typiques** ou **Traité de galvanoplastie**, contenant la description des procédés les plus faciles pour dorer, argenter, graver sur cuivre et sur acier, reproduire les médailles, les épreuves daguerriennes, métalliser les statuettes de plâtre, etc., au moyen du galvanisme. Traduit de l'anglais sur la 13e édition, par J. FAU, 7e *édition*. Paris, 1866, in-18 jésus, XII-184 p. avec fig. 2 fr.

WUNDT. **Traité élémentaire de physique médicale,** par le docteur W. WUNDT, professeur à l'Université de Heidelberg. Traduit avec de nombreuses additions, par le docteur Ferdinand MONOYER, professeur agrégé de physique médicale à la Faculté de médecine de Nancy. Paris, 1871, 1 vol. in-8 de 704 p. avec 396 fig., y compris une pl. en chromolithographie. 12 fr.

La démonstration des lois physiques et la description des instruments qui les vérifient, l'exposé des caractères des corps et des procédés de préparation, toutes ces notions, indispensables au médecin, devraient être formulées à peu près comme des théorèmes de géométrie, et ne sauraient comporter de longs développements. Tout ce qui est superflu devrait être éloigné avec le plus grand soin comme étouffant ce qui est nécessaire. La mémoire humaine n'étant pas un réservoir d'une capacité indéfinie, le bon sens indique de la meubler méthodiquement de tout ce qui peut concourir à la meilleure pratique possible d'une profession déterminée.

L'auteur allemand était beaucoup trop exclusivement théorique, l'intelligent traducteur français a su donner à l'ouvrage le plus haut degré d'utilité pratique. On peut dire que ce livre, écrit dans le cabinet, M. Monoyer l'a fait sien dans son laboratoire, en y ajoutant les explications et les développements réclamés par les étudiants dont il dirigeait les manipulations. Il aurait pu, sans doute, en remaniant le texte original, et moyennant les additions que lui suggérait son expérience du professorat, il aurait pu nous offrir l'œuvre sous son propre nom; il s'est modestement contenté du rôle de traducteur; il a fait le contraire d'un plagiat; mais il appartient à la critique de dévoiler l'excès de sa probité scientifique et de proclamer que les additions très-nombreuses et très-importantes dont il a enrichi l'ouvrage original dépassent de beaucoup ce qui eût été jugé suffisant pour en justifier, à son profit, l'expropriation. En vérité, je ne serais pas étonné que la traduction de M. Monoyer ne fût à son tour traduite en allemand, et qu'elle ne déplaçât la clientèle du professeur de Heidelberg.

Les planches intercalées dans le texte, au nombre de 396, réalisant tout ce que l'art de la gravure typographique a fait de mieux jusqu'à ce jour pour la vulgarisation des sciences. Après les schémas destinés à faire comprendre les théories et les principes, on trouve les appareils eux-mêmes, et l'on apprend à s'en servir. Un grand nombre de figures inédites ont été gravées exprès pour l'ouvrage. Toutes les gravures grossières et médiocres de l'ouvrage allemand ont été refaites. — (J. JEANNEL, *Union médicale*, 19 décembre 1874.)

WURTZ. **Mémoire sur les ammoniaques composés,** par C.-A. WURTZ, professeur et doyen de la Faculté de médecine de Paris. Paris, 1851, in-4 de 68 pages. 3 fr.

— **De l'insalubrité des résidus provenant des distilleries,** et sur les moyens proposés pour y remédier. Paris, 1859, in-8. 1 fr. 25

ZIEGLER (MARTIN). **Atonicité et zoïcité,** applications physiques, physiologiques et médicales. Paris, 1874, in-12 de 180 p. avec pl. 3 fr. 50

ENVOI FRANCO CONTRE UN MANDAT SUR LA POSTE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2

VOICI LE BUT, L'ESPRIT ET LA FORME DU *NOUVEAU DICTIONNAIRE*

Son but. C'est de rendre service à tous les praticiens qui ne peuvent se livrer à de longues recherches, faute de temps ou faute de livres, et qui ont besoin de trouver réunis et comme élaborés tous les faits qu'il leur importe de connaître bien; c'est de leur offrir, sous un nombre de vingt-huit à trente volumes, une exposition, une description détaillée et proportionnée à la nature du sujet et à son rang légitime dans l'ensemble et la subordination des sciences médicales.

Son esprit et sa forme. Le *Nouveau Dictionnaire* est une analyse des travaux des maîtres français et étrangers, empreinte d'un esprit de critique éclairé et élevé; c'est souvent un livre neuf, par la publication de matériaux inédits qui, mis en œuvre par des hommes spéciaux, ajoutent une certaine originalité à la valeur encyclopédique de l'ouvrage; enfin c'est surtout un livre pratique. Les auteurs ont présent à l'esprit qu'ils écrivent pour des praticiens, en profitant de ce que l'observation a pu recueillir de véritablement utile et applicable : tout ce qui tient à la pratique de l'art, tout ce qui peut contribuer à rendre les opérations de la thérapeutique médicale et chirurgicale plus sûres et plus faciles, y est l'objet de développements étendus et y occupe la plus large place. Aucune des branches des connaissances médicales n'est négligée dans ce Dictionnaire, mais elles n'y sont utilisées que pour le diagnostic et le traitement des maladies. C'est dans cet esprit pratique qu'y sont présentées des notions indispensables de physiologie et de pharmacologie.

Nous avons adopté, toutes les fois du moins que le sujet nous a paru l'exiger, le système des monographies, et nous avons exposé dans un seul chapitre, divisé en plusieurs articles, les diverses parties d'une même question, sans nous préoccuper de l'ordre alphabétique. Nous avons décrit au mot CŒUR, au mot ESTOMAC, au mot FOIE presque toutes les maladies dont ces organes sont le siége; nous avons rapporté au mot SENSIBILITÉ toutes les altérations morbides de cette fonction, et nous avons réservé pour le mot FIÈVRE, non-seulement l'étude de la fièvre en général, mais aussi celle des diverses espèces de pyrexies. C'est ainsi qu'à propos d'un organe ou d'une région, l'auteur décrit sommairement l'anatomie chirurgicale, les anomalies anatomiques de cet organe ou de cette région et prépare le lecteur à lire avec fruit l'exposé des diverses lésions. A propos d'un médicament, il en donne l'histoire naturelle, la composition chimique, le mode de préparation, l'action physiologique et les effets thérapeutiques.

Ce qui constitue une innovation importante, c'est l'addition de figures dessinées et gravées sur bois et intercalées dans le texte : premier exemple de l'iconographie appliquée à un répertoire encyclopédique des connaissances médicales. L'utilité des représentations figurées dans l'étude des sciences est évidente : la description la plus complète d'un objet ne saurait valoir le commentaire lumineux de son image, qui simplifie et facilite l'exposition, qu'il s'agisse de médecine opératoire, d'anatomie chirurgicale, d'anatomie pathologique, d'appareils, d'instruments, de physiologie, etc.

La publication d'un *Dictionnaire de Médecine et de Chirurgie* réclamait la coopération d'une association de médecins et de chirurgiens dont le nombre fût assez considérable pour que chacun pût n'y traiter que des objets les plus habituels de ses recherches.

Lorsqu'une publication est aussi avancée, le mieux est de signaler quelques-uns des articles avec le nom des auteurs qui les ont rédigés. Ils sont placés à la tête de la pratique dans les grands hôpitaux de Paris, de Strasbourg, de Bordeaux, etc., ou de l'enseignement dans les Facultés et les Écoles secondaires de médecine. C'est de ces efforts réunis qu'est sorti le *Nouveau Dictionnaire de Médecine et de Chirurgie pratiques*, si favorablement jugé dans la presse médicale.

Récemment, en rendant compte des douze premiers volumes, le rédacteur en chef de *l'Union médicale*, M. Amédée Latour, membre de l'Académie de médecine, qualifiait le Dictionnaire de « publication sérieuse, à laquelle collabore l'élite de nos confrères de « Paris et des départements, expression fidèle de l'état de la science et de l'art à une « époque donnée et par toute une génération. Là se trouvent précisément le caractère et « l'utilité du Dictionnaire, et par là s'explique son succès. »

Après avoir signalé quelques-uns des articles que l'ordre alphabétique a groupés dans les douze volumes parus, M. Latour ajoute : « Ces monographies alphabétiques sont « rédigées avec concision, présentent fidèlement l'état de la science, rappellent succinc- « tement le passé et indiquent une bibliographie suffisante.

« Tels sont les caractères estimables du Dictionnaire édité par J.-B. Baillière et qui « lui ont assuré dès le début un succès qui va toujours croissant. A. Latour. »

(*Union médicale*, 1870.)

Nous n'avons rien à ajouter à ce jugement, qui résume parfaitement nos intentions, intentions réalisées jusqu'ici, nous l'espérons, et qui le seront complétement dans un avenir prochain.

Le *Nouveau Dictionnaire de Médecine et de Chirurgie pratiques* se composera d'environ 28 volumes grand in-8, cavalier, de 800 pages. Prix de chaque volume, 10 fr.

Les tomes Ier à XIII sont en vente et les volumes suivants se succéderont sans interruption de quatre mois en quatre mois.

Les volumes sont envoyés franco par la poste, aussitôt leur publication, aux souscripteurs des départements, sans augmentation sur le prix fixé.

A la même librairie :

FORMULAIRE OFFICINAL ET MAGISTRAL
INTERNATIONAL

COMPRENANT ENVIRON QUATRE MILLE FORMULES

Tirées des pharmacopées légales de la France et de l'étranger ou empruntées à la pratique des thérapeutistes et des pharmacologistes, avec les indications thérapeutiques, les doses des substances simples et composées, le mode d'administration, l'emploi des médicaments nouveaux, etc.

ET SUIVI D'UN MÉMORIAL THÉRAPEUTIQUE

Par le Dr J. JEANNEL

Pharmacien principal de première classe, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Martin, à Paris

1870, in-18 de plus de 1,000 pages, cartonné . . . . 6 fr

Envoi FRANCO par la poste contre un Mandat

Suite des ouvrages de M. le professeur Tardieu.

Dictionnaire d'hygiène publique et de salubrité, ou Répertoire de toutes les Questions relatives à la santé publique, considérées dans leurs rapports avec les Subsistances, les Épidémies, les Professions, les Établissements et Institutions d'Hygiène et de Salubrité, complété par le texte des Lois, Décrets, Arrêtés, Ordonnances et Instructions qui s'y rattachent. 2e édition. Paris, 1862, 4 forts vol. grand in-8. 32 fr.

Voiries et cimetières. Paris, 1852, in-8 de 250 pages. 4 fr.

Étude hygiénique sur la profession de mouleur en cuivre, pour servir à l'histoire des professions exposées aux poussières inorganiques. 1855, in-12. 1 fr.

Rapport fait au conseil municipal de Paris au sujet du projet de construction du nouvel Hôtel-Dieu. 1866, in-8. 1 fr. 50

AMETTE. **Code médical**, ou Recueil des lois, décrets et règlements sur l'étude, l'enseignement et l'exercice de la médecine civile et militaire en France, par Amédée AMETTE, secrétaire de la Faculté de médecine de Paris. *Troisième édition*, augmentée. Paris, 1859. 1 vol. in-12 de 300 p. 4 fr.

† ANNALES D'HYGIÈNE PUBLIQUE ET DE MÉDECINE LÉGALE, par MM. ANDRAL, J. BERGERON, BRIERRE DE BOISMONT, CHEVALLIER, L. COLIN, DELPECH, DEVERGIE, FONSSAGRIVES, GALLARD, GAUCHET, GAULTIER DE CLAUBRY, LAGNEAU, PROUST, Z. ROUSSIN, Ambr. TARDIEU, VERNOIS, avec une revue des travaux français et étrangers, par M. O. DUMESNIL et E. STROHL.

Première série, collection complète (1829 à 1853), dont il ne reste que peu d'exemplaires. 50 vol. in-8 avec figures et planches. 500 fr.

Tables alphabétiques par ordre des matières et des noms d'auteurs des tomes I à L (1829 à 1853), Paris, in-8 de 136 pages à 2 colonnes. 3 fr. 50

Seconde série, commencée en janvier 1854. Elle paraît tous les trois mois par cahiers de 15 feuilles in-8 (240 pages) avec planches.

Prix de l'abonnement annuel pour Paris : 20 fr.

Pour les départements : 22 fr. — Pour l'étranger, d'après les tarifs de la convention postale.

Chacune des dernières années jusques et y compris 1870 séparément : 18 fr.

Chacune des dernières années, à partir de 1871. 20 fr.

BAYARD (H). **Examen microscopique du sperme desséché sur le linge** ou sur les tissus de nature et de coloration diverses. Paris, 1839, in-8, fig. (2 fr.). 1 fr.

— **De la nécessité des études pratiques en médecine légale**, et réflexions sur les procès criminels de Peytel et de madame Lafarge. Paris, 1840, in-8 (1 fr. 50). 50 c.

BOISSEAU (Edm.). **Des maladies simulées et des moyens de les reconnaître**, leçons professées au Val-de-Grâce, par le docteur Edm. BOISSEAU, professeur agrégé à l'École d'application de médecine militaire (Val-de-Grâce). Paris, 1870, in-8, 510 pages avec 15 figures. 7 fr.

BRIAND et CHAUDÉ. **Manuel complet de médecine légale**, ou résumé des meilleurs ouvrages publiés jusqu'à ce jour sur cette matière, et des jugements et arrêts les plus récents, par J. BRIAND, docteur en médecine de la Faculté de Paris, et Ernest CHAUDÉ, docteur en droit; et contenant un *Traité élémentaire de chimie légale*, par J. BOUIS, professeur à l'École de pharmacie de Paris. *Neuvième édition*. Paris, 1874, 1 vol. gr. in-8 de VIII-1100 pages avec 3 pl. et 37 fig. 18 fr.

CAUVET (D). **Taches de sperme et taches de sang. — Attentat à la pudeur.** Deux parties, in-8. 1 fr.

CHAUSSIER. **Consultation médico-légale sur un cas d'amputation de la cuisse.** Paris, 1828, in-8. 1 fr. 50

GALISSET et MIGNON. **Nouveau traité des vices rédhibitoires, ou jurisprudence vétérinaire**, contenant la législation et la garantie dans les ventes et échanges d'animaux domestiques, d'après les principes du Code

Napoléon et la loi modificatrice du 20 mai 1838, la procédure à suivre, la description des vices rédhibitoires, le formulaire des expertises, procès-verbaux et rapports judiciaires, et un précis des législations étrangères, par Ch. M. Galisset, ancien avocat au conseil d'État et à la Cour de cassation, et J. Mignon, ex-chef de service à l'École vétérinaire d'Alfort. *Troisième édition*, mise au courant de la jurisprudence et augmentée d'un appendice sur les épizooties et l'exercice de la médecine vétérinaire. Paris, 1864, in-18 jésus de 542 p. 6 fr.

GEORGET. **Discussion médico-légale sur la folie** ou aliénation mentale, Paris, 1826, in-8 (3 fr. 50) 1 fr.

GUIBOURT. **Manuel légal des pharmaciens et des élèves en pharmacie**, ou Recueil des lois, arrêtés, règlements et instructions concernant l'enseignement, les études et l'exercice de la pharmacie, Paris, 1852, 1 vol. in-12 de 230 pages. 2 fr

HALMAGRAND. **Considérations médico-légales sur l'avortement**, suivies de quelques considérations sur la liberté de l'enseignement médical. Paris, 1844, in-8. 1 fr. 25

HOFFBAUER (J.-C). **Médecine légale relative aux aliénés**, aux sourds-muets, ou les lois appliquées aux désordres de l'intelligence; traduit de l'allemand par CHAMBEYRON, avec des notes par MM. ESQUIROL et ITARD. Paris, 1827, in-8 (6 fr.). 2 fr. 50

LOIR (J.-N.). **De l'état civil des nouveau-nés**, au point de vue de l'histoire, de l'hygiène et de la loi. Présentation de l'enfant sans déplacement. Paris, 1865, 1 vol. in-8 de 462 pages. 6 fr.

MAHIER (Em.). **Les questions médico-légales** de Paul ZACCHIAS, médecin romain. Études bibliographiques. Paris, 1872, gr. in-8 de 96 pages. 3 fr.

MARC. **De la folie considérée dans ses rapports** avec les questions médico-judiciaires, par C.-C.-H. MARC, médecin près les tribunaux. Paris, 1840, 2 vol. in-8. 5 fr.

MARCÉ. **Traité de la folie des femmes enceintes, des nouvelles accouchées et des nourrices**, et considérations médico-légales qui se rattachent à ce sujet. Paris, 1858, 1 vol. in-8 de 400 pages. 6 fr.

PÉNARD (Louis). **De l'intervention du médecin légiste** dans les questions d'attentats aux mœurs. Paris, 1860, in-8 de 140 pages. 2 fr. 50

POILROUX (J.). **Manuel de médecine légale criminelle** à l'usage des médecins et des magistrats chargés de poursuivre ou d'instruire les procédures criminelles. *Seconde édition*. Paris, 1837, in-8 de 465 pages. 4 fr.

TONNET (J.) **Tableau des infirmités et maladies** qui rendent inhabile au service militaire. Niort, 1843, in-8. 50 c.

TOULMOUCHE (A.). **Nouvelles recherches médico-légales** sur les lésions du crâne et de l'organe qu'il renferme. Paris, 1860, in-8, 22 pages. 75 c.

— **Nouvelle étude médico-légale sur les difficultés d'appréciation de certaines blessures.** Paris, in-8, 45 pages. 2 fr.

— **Études sur l'infanticide et la grossesse cachée ou simulée.** Paris, 1861, in-8 de 134 pages 3 fr.

TOURDES (G.). **Exposition historique** et appréciation des secours empruntés par la médecine légale à l'obstétricie. 1838, in-4 de 94 pages. 2 fr. 50

— **Relation médicale des asphyxies** occasionnées à Strasbourg par le gaz de l'éclairage. Paris, 1841, in-8 de 85 pages. 2 fr.

— **Des blessures de l'artère mammaire** interne sous le point de vue médico-légal. Paris, 1849, in-8 de 41 pages. 1 fr. 25

— **De l'enseignement de la médecine légale** à la Faculté de médecine de Strasbourg. Strasbourg, 1862, in-8, 33 pages. 1 fr. 50

— **Examen médico-légal d'une présomption de tentative d'homicide.** Strasbourg, 1864, in-8, 27 pages. 75 c.

TRÉBUCHET (A.). **Jurisprudence de la médecine**, de la chirurgie et de la pharmacie en France. Paris, 1834, in-8 (9 fr.). 3 fr.

VERNOIS (Max.). **De la main des ouvriers et des artisans** au point de vue de l'hygiène et de la médecine légale. Paris, 1862, in-8 avec 4 planches chromolithographiées. 3 fr. 50

Le gérant : H. BAILLIÈRE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE E. MARTINET, RUE MIGNON, 2

MITSCHERLICH. **Éléments de chimie**, traduits par Valerius. Bruxelles, 1835-1837, 3 vol. in-8, fig. .... 12 fr.
Séparément, les tomes I et II .... 6 fr.

MOITESSIER. **La photographie appliquée aux recherches micrographiques**, par A. Moitessier, professeur à la Faculté de médecine de Montpellier. Paris, 1866, in-18 de 366 p., avec 41 fig. et 3 planches photographiques .... 7 fr.

— **Recherches sur la salicine** et les composés salicyliques. Montpellier, 1864, in-4 de 78 pages .... 2 fr. 50

— **Recherches sur la dilatation du soufre**. Montpellier, 1864, in-4 de 32 pages avec 1 planche .... 2 fr.

PIESSE. **Des odeurs, des parfums et des cosmétiques**, histoire naturelle, composition chimique, préparation, recettes, industrie, effets physiologiques et hygiène des poudres, vinaigres, dentifrices, pommades, fards, savons, eaux aromatiques, essences, infusions, teintures, alcoolats, sachets, etc., par S. Piesse, chimiste parfumeur à Londres, édition française publiée avec le consentement et le concours de l'auteur, par O. Reveil, professeur agrégé à l'École de pharmacie. Paris, 1865, in-18 jésus de 527 pages, avec 86 figures .... 7 fr.

QUETELET (Ad.). **Anthropométrie** ou Mesure des différentes facultés de l'homme. 1871, in-8 de 580 pages avec 2 planches .... 12 fr.

— **Météorologie de la Belgique**, comparée à celle du globe. Paris. 1867, 1 vol. in-8 de 505 pages avec figures .... 10 fr.

— **Physique sociale** ou Essai sur le développement des facultés de l'homme. Tome II, 1869, in-8 de 485 pages .... 10 fr.

RASPAIL. **Nouveau système de chimie organique**, fondé sur les nouvelles méthodes d'observations, précédé d'un Traité complet sur l'art d'observer et de manipuler en grand et en petit dans le laboratoire et sur le porte-objet du microscope, par F.-V. Raspail. 2e édition. Paris, 1838, 3 vol. in-8 et atlas in-4 de 20 planches .... 30 fr.

REISET (J.). **Recherches pratiques et expérimentales sur l'agronomie**. Paris, 1863, in-8, 252 p. avec 6 pl .... 6 fr.

ROBIN (Ch.) et VERDEIL. **Traité de chimie anatomique et physiologique** normale et pathologique, ou des principes immédiats normaux et morbides qui constituent le corps de l'homme et des mammifères, par Ch. Robin et F. Verdeil. Paris, 1853, 3 vol. in-8, avec altas de 45 planches en partie coloriées .... 30 fr.

ROBIN (Édouard). **Précis élémentaire de chimie générale** minérale et organique expérimentale et raisonnée. Paris, 1853-54, 2 parties in-18, formant ensemble 340 pages .... 4 fr. 50
— Séparément, 1re partie, in-18 de 164 pages .... 2 fr.

THELMIER. **Des accidents dans les laboratoires de chimie**, par le docteur J.-A. Thelmier (Tholomier). Paris, 1866, in-8, 76 pages.... 2 fr.

THOMSON (Ch.). **Chemistry of organic bodies**. London, 1838, 1 vol. gr. in-8 de 1076 pages, cart. (30 fr.) .... 15 fr.

VIOLETTE. **Emploi des capsules** enfumées dans l'analyse chimique. Lille, 1857, in-8 de 6 pages avec 1 planche .... 50 c.

WURTZ. **Mémoire sur les ammoniaques composés**. Paris, 1851, in-4 de 68 pages .... 3 fr.

— **De l'insalubrité des résidus provenant des distilleries**, et sur les moyens proposés pour y remédier, par C.-A. Wurtz, professeur et doyen à la Faculté de médecine de Paris. Paris, 1859, in-8 .... 1 fr. 25

ZIEGLER (Martin). **Atonicité et zoïcité**, applications physiques, physiologiques et médicales. Paris, 1874, in-12 de 180 pages avec planches. 3 fr. 50

NOUVEAUX ÉLÉMENTS

D'HISTOIRE NATURELLE MÉDICALE

comprenant

DES NOTIONS GÉNÉRALES SUR LA ZOOLOGIE, LA BOTANIQUE ET LA MINÉRALOGIE
L'HISTOIRE ET LES PROPRIÉTÉS DES ANIMAUX ET DES VÉGÉTAUX UTILES
OU NUISIBLES A L'HOMME, SOIT PAR EUX-MÊMES, SOIT PAR LEURS PRODUITS

Par D. CAUVET

Professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie de Strasbourg.

2 vol. in-18 jésus avec 790 fig... 12 fr.

L'histoire des animaux, des végétaux et des minéraux utiles ou nuisibles à l'homme a été faite selon l'ordre des séries naturelles, en suivant les classifications le plus généralement adoptées ; les produits de ces différents êtres ont été étudiés soigneusement, au double point de vue de tous leurs caractères et de leurs propriétés médicinales. Pour les médecins, l'auteur fait connaître les propriétés physiologiques des médicaments simples les plus usités ; pour les pharmaciens, il donne les caractères distinctifs des drogues et les propriétés chimiques de leurs principes actifs.

Ce livre comprend les matières exigées pour le troisième examen de doctorat en médecine et le deuxième examen de maîtrise en pharmacie.

CODEX MEDICAMENTARIUS

PHARMACOPÉE FRANÇAISE

Rédigée par ordre du Gouvernement

1 fort volume grand in-8 cartonné. — Prix........... 9 fr. 50
Le même, *franco* par la poste. — Prix... 11 fr. 50

Les pharmaciens se conformeront, pour les préparations et compositions qu'ils devront exécuter et tenir dans leurs officines, aux formules insérées et décrites dans le *Codex* (loi contenant l'organisation des Écoles de pharmacie, 21 germinal an XI, art. 32). — Vu les articles 32 et 38 de la loi du 21 germinal an XI, le nouveau *Codex medicamentarius, Pharmacopée française*, édition de 1866, sera et demeurera obligatoire, pour les pharmaciens, à partir du 1er janvier 1867 (décret du 5 décembre 1866).

COMMENTAIRES THÉRAPEUTIQUES

DU CODEX MEDICAMENTARIUS

Ou Histoire de l'action physiologique et des effets thérapeutiques des médicaments inscrits dans

LA PHARMACOPÉE FRANÇAISE

Par Ad. GUBLER

Médecin de l'hôpital Beaujon, professeur de thérapeutique à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine.

PARIS, 1874, 2e ÉDIT. 1 VOL. GR. IN-8 DE 950 PAG. — CARTONNÉ...... 15 FR.

ENVOI FRANCO CONTRE UN MANDAT SUR LA POSTE.

ÉLÉMENTS
DE BOTANIQUE MÉDICALE

Par A. MOQUIN-TANDON

Membre de l'Institut (Académie des sciences.)
Professeur d'Histoire naturelle médicale à la faculté de médecine de Paris.

3e édit. Paris, 1875, 1 vol. in-18 de 543 pag., avec 133 fig. — Prix : 6 fr.

BÉCLU. **Nouveau manuel de l'herboriste**, ou Traité des propriétés médicinales des plantes exotiques et indigènes du commerce, suivi d'un Dictionnaire pathologique, thérapeutique et pharmaceutique, par H. Béclu, élève en médecine de la Faculté de Paris. 1872, 1 vol. in-18 de XIV-256 pages avec 55 figures.......... 2 fr. 50

BOYMOND (M.). **De l'urée.** Physiologie, chimie, dosage. Paris, 1872, gr. in-8 de 167 pages avec 2 figures intercalées dans le texte.......... 3 fr.

CARLES (P.-P.). **Étude sur les quinquinas.** Paris, 1871, in-8 de 88 pages.......... 2 fr. 50

DEBEAUX (J.-O.). **Essai sur la pharmacie et la matière médicale des Chinois.** Paris, 1865, in-8, 120 pages.......... 3 fr. 50

DEFRESNE (TH.). **Mémoire sur la pancréatine,** Étude de chimie physiologique. Paris, 1872, gr. in-8 de 40 pages.......... 1 fr. 50

DUQUESNEL (H.). **De l'aconitine cristallisée** et des préparations d'aconit, étude chimique et pharmacologique. Paris, 1872, grand in-8 de 39 pages.......... 1 fr. 50

GALTIER (C.-P.). **Traité de pharmacologie** et de l'art de formuler. Paris, 1841, 1 vol. in-8.......... 4 fr. 50

— **Traité de matière médicale** et des indications thérapeutiques des médicaments. Paris, 1841, 2 vol. in-8.......... 10 fr.

— **Traité de toxicologie** générale et spéciale, médicale, chimique et légale. Paris, 1855, 3 vol. in-8 (19 fr. 50 c.).......... 10 fr.

— *Séparément.* Traité de toxicologie générale, in-8 : au lieu de 5 fr.... 3 fr.

GAY (J.-P.-J.). **Pharmacopée de Montpellier,** ou Traité spécial de pharmacie. Montpellier, 1845-1849, 3 vol. in-8 (22 fr.).......... 15 fr.

GUIBOURT (J.-B.). **Manuel légal des pharmaciens et des élèves en pharmacie,** ou Recueil des lois, arrêtés, règlements et instructions concernant l'enseignement, les études et l'exercice de la pharmacie. Paris, 1852, 1 vol. in-12 de 230 pages.......... 2 fr.

GUIBOURT (J.-B.) ET HENRY (N.-E.). **Pharmacopée raisonnée ou Traité de Pharmacie** pratique et théorique, par N.-E. Henry et J.-B. Guibourt, 3e édition, par J.-B. Guibourt. Paris, 1847, in-8 de 800 pages à 2 colonnes avec 22 planches.......... 8 fr.

JEANNEL (J.). **Intendance, médecine et pharmacie militaires.** 1871, in-8.......... 30 c.

— **Application de l'engrais chimique** à l'horticulture d'ornement, in-8 de 16 pages.......... 50 c.

JOURDAN. **Pharmacopée universelle,** ou Conspectus des pharmacopées. 2e édition. Paris, 1840. 2 vol. in-8 de chacun 800 pages, à deux colonnes. (25 fr.).......... 15 fr.

KALENICZENKO (JEAN DE). **Note sur la prophylamine** et les produits organiques qui la contiennent ; huile et extrait de foie de morue, et de leur utilité comparative en médecine. Paris, 1870, in-8 de 82 pages...... 2 fr.

LANESSAN (J.-L. DE). **Mémoire sur le genre Garcinia** (Clusiacées) et sur l'origine et les propriétés de la gomme-gutte. Paris, 1872, grand in-8 de 114 pages avec 1 planche........ 2 fr.

PATON (CHARLES). **Étude sur les quinquinas**, utilité de tirer les médicaments actifs à propos du *Codex medicamentarius* (1er janvier 1867). Paris, 1867, in-8, 16 pages........ 1 fr.

PLANCHON (G.). **Des quinquinas.** Paris, 1864, in-8 de 150 p. 3 fr. 50

PLANCHON (J.-E.). **La pharmacie à Montpellier**, depuis son origine jusqu'à la fondation des écoles spéciales. Montpellier, 1861, in-8, 40 p. 1 fr. 25.

REVEIL (O.). **Formulaire raisonné des médicaments nouveaux** et des médications nouvelles. 2e édit. Paris, 1865, 1 vol. in-18 jésus de xii-696 p., avec 48 fig........ 6 fr.

ROUCHER. **Réflexions sur les rapports entre la pharmacie et la médecine militaires**, par le docteur C. Boucher, pharmacien principal de 1re classe, Paris, 1872, in-8 de 16 pages........ 50 c.

— **Du service de la pharmacie militaire**, son importance, sa situation actuelle ; réformes à introduire dans son organisation. Paris, 1871, in-8 de 32 pages........ 1 fr. 25

— **Du corps des pharmaciens militaires**, son rôle dans les établissements hospitaliers aux armées actives et près de l'administration supérieure de la guerre. 1873, in-8........ 75 c.

ROZE (L.). **La menthe poivrée**, sa culture en France, ses produits, falsifications de l'essence et moyens de la reconnaître. Paris, 1868, in-12 de 48 pages........ 1 fr. 50

VANDERCOLME (ED.). **Histoire botanique et thérapeutique des salsepareilles.** Paris, 1871, in-8 de 138 pages, avec 4 planches coloriées........ 3 fr. 50

WEDDELL (H.-A.). **Histoire naturelle des quinquinas.** Paris, 1849, 1 vol. in-folio avec une carte et 32 planches gravées, dont 3 coloriées........ 60 fr.

PRINCIPES D'ÉLECTROTHÉRAPIE

Par le docteur CYON

Professeur de physiologie à l'Université de Saint-Pétersbourg, etc.

Ouvrage récompensé par l'Académie des sciences (médaille d'or, 1867).

Paris, 1873, 1 vol. in-8 de 280 pages avec figures. — 4 fr.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE PHYSIQUE MÉDICALE

Par le docteur W. WUNDT,

Professeur de l'Université de Heidelberg.

TRADUIT AVEC DE NOMBREUSES ADDITIONS

Par le docteur Ferdinand MONOYER.

Professeur agrégé de physique médicale à la faculté de médecine de Nancy.

1 vol. in-8 de 704 pages avec 396 figures, y compris 1 planche en chromolithographie. — 12 fr.

ENVOI FRANCO CONTRE UN MANDAT SUR LA POSTE.

CORBEIL, typ. et stér. de CRÉTÉ FILS.

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉLÈVE EN MÉDECINE

ANATOMIE, HISTOLOGIE ET PHYSIOLOGIE

ANGER. **Nouveaux Éléments d'anatomie chirurgicale,** par Benjamin Anger, chirurgien des hôpitaux, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, lauréat de l'Institut (Académie des sciences). 1 vol. in-8 de 1055 pages avec 1079 figures et atlas, in-4 de 12 planches coloriées avec texte explicatif. . . . . 40 fr.
Séparément, le texte. 1 vol. in-8. . . . . 20 fr.
Séparément, l'atlas. 1 vol. in-4. . . . . 25 fr.

BEAUNIS et BOUCHARD. **Nouveaux éléments d'anatomie descriptive et d'embryologie,** par H. Beaunis, professeur à la Faculté de médecine de Nancy, et H. Bouchard, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Strasbourg, médecin-major. *Deuxième édition.* 1 vol. gr. in-8 de xvi-1103 pages, avec 421 figures dessinées d'après nature. Cartonné. 18 fr.

CRUVEILHIER (J.). **Traité d'anatomie pathologique générale.** *Ouvrage complet.* 5 vol. in-8. . . . . 35 fr.

KUSS et DUVAL. **Cours de physiologie,** d'après l'enseignement du professeur Kuss, par le docteur Mathias Duval, professeur à la Faculté de médecine de Paris. *Deuxième édition,* complétée par l'exposé des travaux les plus récents. 1 vol. in-18 jésus de viii-624 pages, avec 152 figures. Cartonné. Prix. . . . . 7 fr.

MALGAIGNE. **Traité d'anatomie chirurgicale et de chirurgie expérimentale,** par J.-F. Malgaigne, professeur à la Faculté de médecine de Paris. *Deuxième édition.* 2 vol. in-8. . . . . 18 fr.

MASSE. **Traité pratique d'anatomie descriptive,** par J.-N. Masse, professeur d'anatomie. 1 vol. in-12 de 700 pages. Cartonné à l'anglaise. . . . . 7 fr.

MOREL. **Traité élémentaire d'histologie humaine,** précédé d'un exposé des moyens d'observer au microscope par C. Morel, professeur à la Faculté de médecine de Nancy. 1 vol. in-8 de 200 pages, avec un atlas de 34 planches dessinées d'après nature par le docteur A. Villemin, professeur à l'École d'application de médecine militaire du Val-de-Grâce.. 12 fr.

MULLER. **Manuel de physiologie,** par J. Muller, prof. d'anatomie et de physiologie à l'Université de Berlin. *Deuxième édition,* revue et annotée par E. Littré, membre de l'Institut. 2 vol. gr. in-8 de chacun 800 pages, avec 320 figures. . . . . 20 fr.

RINDFLEISCH. **Traité d'histologie pathologique,** par E. Rindfleisch, professeur à l'Université de Bonn, traduit par le docteur Gross, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Nancy. 1 vol. in-8 de 740 avec 260 figures. . . . . 14 fr.

ROBIN. **Traité du microscope,** son mode d'emploi, ses applications à l'étude des injections, à l'anatomie humaine et comparée, à l'anatomie médico-chirurgicale, à l'histoire naturelle animale et végétale, et à l'économie agricole, par Ch. Robin, professeur à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine. 1871. 1 vol. in-8 de 1028 pages, avec 317 figures et 3 planches, cartonné. . . . . 20 fr.

ROBIN (Ch.). **Programme d'histologie,** par Ch. Robin, professeur à la Faculté de médecine. *Seconde édition.* 1 vol. in-8, 560 pages. . . . . 6 fr.

PATHOLOGIE EXTERNE

CORRE. **La pratique de la chirurgie d'urgence,** par le docteur A. Corre. 1 vol. in-18 de viii-216 pages, avec 51 fig. . . . . 2 fr.

GALEZOWSKI (X.). **Traité des maladies des yeux,** par X. Galezowski, professeur d'ophthalmologie à l'École pratique. 1 vol. in-8 de 800 pages, avec 397 figures. . . 20 fr.

GAUJOT et SPILLMANN. **Arsenal de la chirurgie contemporaine;** description, mode d'emploi et appréciation des appareils et instruments en usage pour le diagnostic et le traitement des maladies chirurgicales, l'orthopédie, la prothèse, les opérations simples, générales, spéciales et obstétricales, par G. Gaujot, médecin principal, professeur à l'École du Val-de-Grâce, et E. Spillmann, médecin-major, professeur agrégé à l'École de médecine du Val-de-Grâce. 2 vol. in-8 de 800 p., avec 1855 fig.. . . . . 32 fr.

GOSSELIN. **Clinique chirurgicale de l'hôpital de la Charité,** par L. Gosselin, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine. 2 vol. in-8, avec figures. . . . . 24 fr.

GUYON. **Éléments de chirurgie clinique,** comprenant le diagnostic chirurgical, les opérations en général, l'hygiène, le traitement des blessés et des opérés, par le docteur Félix Guyon, agrégé de la Faculté de médecine, chirurgien de l'hôpital Necker. 1 vol. in-8 de xxxviii-672 pages, avec 165 figures. . . . . 12 fr.

SÉDILLOT et LEGOUEST. **Traité de médecine opératoire,** bandages et appareils, par Ch. Sédillot, membre de l'Académie des sciences, ancien médecin inspecteur [illegible] et L. Legouest, médecin principal des armées, professeur à l'École du Val-de-Grâce, [illegible] *édition.* 2 vol. in-8, avec figures intercalées dans le texte et en partie coloriées. . . [illegible]

VIDAL. **Traité de pathologie externe et de médecine opératoire,** [illegible] résumés d'anatomie des tissus et des régions, par A. Vidal (de Cassis), chirurgien de l'hôpital du Midi, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, etc. *Cinquième édition* [illegible] corrigée, avec des additions et des notes, par S. Fano, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 5 vol. in-8 de chacun 850 pages, avec 761 figures. . . . . [illegible]

PATHOLOGIE INTERNE ET GÉNÉRALE

BOUCHUT. **Nouveaux Éléments de pathologie générale et de séméiologie** [illegible] comprenant la nature de l'homme, l'histoire générale de la maladie, les différentes classes de maladies, l'anatomie pathologique générale et l'histologie pathologique, le pronostic, la thérapeutique générale, les éléments du diagnostic par l'étude des symptômes, [illegible] moyens physiques, par E. Bouchut, professeur agrégé de la Faculté de médecine [illegible] médecin de l'hôpital des Enfants malades, etc. *Troisième édition,* 1 beau vol. [illegible] x-1052 pages, avec 282 figures. Broché: 18 fr. Cartonné. . . . . [illegible]

CORLIEU. **Aide-mémoire de médecine, de chirurgie et d'accouchements** [illegible] Vade-mecum du praticien, par le docteur A. Corlieu. *Deuxième édition.* 1 vol. in-18 [illegible] 624 pages, avec 439 figures. Cartonné. . . . . [illegible]

DAREMBERG. **Histoire des sciences médicales,** comprenant l'anatomie, la physiologie, la médecine, la chirurgie et les doctrines de pathologie générale, par Ch. Daremberg, professeur d'histoire de la médecine à la Faculté de médecine. 2 vol. in-8 avec figures. . . [illegible]

RACLE. **Traité de diagnostic médical.** Guide clinique pour l'étude des signes caractéristiques des maladies, contenant un Précis des procédés physiques et chimiques [illegible] clinique, par V.-A. Racle, médecin des hôpitaux, professeur agrégé à la Faculté de médecine [illegible] 5e *édition* présentant l'exposé des travaux les plus récents. 1 vol. in-18 de [illegible] pages, avec 64 fig. . . . . [illegible]

TROUSSEAU. **Clinique médicale de l'Hôtel-Dieu de Paris,** par A. Trousseau, professeur de la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'Hôtel-Dieu. *Quatrième édition* publiée par les soins de M. M. Peter. 3 vol. in-8 avec portrait de M. Trousseau. . . [illegible]

VALLEIX. **Guide du médecin praticien,** résumé général de pathologie interne et de thérapeutique appliquée, par F.-L.-I. Valleix, médecin de l'hôpital de la Pitié. *Cinquième édition,* entièrement refondue, par P. Lorain, professeur agrégé à la Faculté de médecine, médecin de l'hôpital Saint-Antoine. 5 vol. in-8 de chacun 800 pages, avec figures. . . [illegible]

ACCOUCHEMENTS

CHAILLY. **Traité pratique de l'art des accouchements,** par Chailly-Honoré, membre de l'Académie de médecine. *Cinquième édition.* 1 vol. in-8 de xxiv-1036 pages, avec 282 figures. . . . . [illegible]

CHURCHILL (Fleetwood). **Traité pratique des maladies des femmes,** hors l'état de grossesse, pendant la grossesse et après l'accouchement, par Fleetwood Churchill, professeur à l'Université de Dublin. Traduit de l'anglais, par MM. Alexandre Wieland et [illegible] Dubrisay. *Deuxième édition,* contenant l'Exposé des travaux français et étrangers les plus récents, par M. le docteur A. Leblond. 1 vol. grand in-8, xvi-1254 p., avec [illegible] fig. [illegible]

NAEGELÉ. **Traité pratique de l'art des accouchements,** par H.-F. Naegelé et W.-L. Grenser, annoté et mis au courant des derniers progrès de la science, par G.-A. [illegible] ouvrage précédé d'une introduction par J.-A. Stoltz, doyen de la Faculté de médecine de Nancy. 1 vol. gr. in-8 de xxviii-724 pages, avec 1 planche sur acier, et [illegible] fig. . . [illegible]

PENARD. **Guide pratique de l'accoucheur et de la sage-femme,** par Lucien Penard, professeur d'accouchements à l'École de médecine de Rochefort. *Quatrième édition.* In-18, xx-551 pages, avec 142 figures. . . . . [illegible]

HISTOIRE NATURELLE MÉDICALE, MATIÈRE MÉDICALE ET THÉRAPEUTIQUE

ANDOUARD. **Nouveaux Éléments de pharmacie,** par Andouard, professeur à l'École de médecine de Nantes. 1 vol. gr. in-8 de 880 pages avec 120 figures. . . . . [illegible]

BECLU (H.). **Nouveau manuel de l'herboriste,** ou traité des propriétés médicinales des plantes exotiques et indigènes du commerce. 1 vol. in-12 de xiv-256 pag. avec 25 fig. [illegible]

FERRAND. **Traité de thérapeutique.** 1 vol. in-18 jésus cart. . . . . [illegible]

HERAUD. **Plantes médicinales.** 1 vol. in-18 jésus cart. . . . . [illegible]

CAUVET. **Nouveaux Éléments d'histoire naturelle médicale,** comprenant des notions générales sur la zoologie, la botanique et la minéralogie, l'histoire et les propriétés des animaux et des végétaux utiles ou nuisibles à l'homme, soit par eux-mêmes, soit par leurs produits, par D. CAUVET, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Nancy, 2 vol. in-18 jésus, avec 790 figures. . . . . 12 fr.

Codex medicamentarius. Pharmacopée française rédigée par ordre du gouvernement, la commission de rédaction étant composée de professeurs de la Faculté de médecine et de l'École supérieure de pharmacie de Paris, et de membres de l'Académie de médecine et de la Société de pharmacie de Paris. 1 fort vol. gr. in-8, cartonné à l'anglaise. . . . . . . 9 fr. 50

Le nouveau *Codex medicamentarius, Pharmacopée française,* édition de 1866, *sera et demeurera* obligatoire pour les pharmaciens à partir du 1[er] janvier 1867. (*Décret du 5 décembre* 1866.)

Commentaires thérapeutiques du Codex medicamentarius, ou histoire de l'action physiologique et des effets thérapeutiques des médicaments inscrits dans la Pharmacopée française, par AD. GUBLER, médecin de l'hôpital Beaujon, professeur de thérapeutique à la Faculté de médecine. *Deuxième édition.* 1 vol. gr. in-8 de 758 pages. Cartonné. 15 fr.

FERRAND. **Aide-mémoire de pharmacie,** vade-mecum du pharmacien à l'officine et au laboratoire, par E. FERRAND, pharmacien à Paris, ex-interne lauréat des hôpitaux. 1 vol. in-18 jésus de 700 p. avec 181 fig.; cart. . . . . 6 fr.

GERVAIS ET VAN BENEDEN. **Zoologie médicale,** comprenant la description des espèces employées en médecine, de celles qui sont venimeuses et de celles qui sont parasites de l'homme et des animaux, par PAUL GERVAIS, professeur au Muséum d'histoire naturelle, et J. VAN BENEDEN, professeur à l'Université de Louvain. 2 vol. in-8, avec 198 figures. . . . . . . 15 fr.

GIACOMINI. **Traité philosophique et expérimental de matière médicale et de thérapeutique,** par A. GIACOMINI, professeur à l'Université de Padoue. Traduit par MOJON et ROGNETTA. 1 vol. in-8 de 600 pages à deux colonnes. . . . . 5 fr.

GUIBOURT. **Histoire naturelle des drogues simples,** par J.-B. GUIBOURT, professeur à l'École de pharmacie, membre de l'Académie de médecine, *sixième édition,* par G. PLANCHON, professeur à l'École de pharmacie. 4 forts vol. in-8, avec 1024 figures. 36 fr.

MOQUIN-TANDON. **Éléments de botanique médicale,** contenant la description des végétaux utiles à la médecine et des espèces nuisibles à l'homme, vénéneuses ou parasites, par A. MOQUIN-TANDON, professeur d'histoire naturelle médicale à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Institut. *Troisième édition.* 1 vol. in-18 jésus, avec 128 fig. . . . 6 fr.

MOQUIN-TANDON. **Éléments de zoologie médicale,** comprenant la description des animaux utiles à la médecine et des espèces nuisibles à l'homme, particulièrement des venimeuses et des parasites, par A. MOQUIN-TANDON. *Deuxième édition.* 1 vol. in-18, avec 150 fig. 6 fr.

WUNDT. **Traité élémentaire de physique médicale,** par W. WUNDT, professeur à l'Université de Heidelberg traduit par F. MONOYER, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Nancy. 1 vol. in-8, 704 pages, avec 396 fig. et 1 planche chromolithographiée. 12 fr.

HYGIÈNE, MÉDECINE ET CHIMIE LÉGALES

BRIAND. **Manuel complet de médecine légale,** par J. BRIAND et ERNEST CHAUDÉ, et contenant un Manuel de chimie légale par J. BOUIS, professeur à l'École de pharmacie de Paris. *Neuvième édition.* 1 vol. gr. in-8 de 1048 pages, avec 5 planches et 34 figures. . . . 18 fr.

LÉVY. **Traité d'hygiène publique et privée,** par MICHEL LÉVY, directeur de l'École du Val-de-Grâce. *Cinquième édition.* 2 vol. gr. in-8, ensemble 1900 pag. avec fig. 20 fr.

SOUBEIRAN (J.-LÉON). **Nouveau Dictionnaire des falsifications et des altérations** des aliments, des médicaments et de quelques produits employés dans les arts, l'industrie et l'économie domestique. Exposé des moyens scientifiques et pratiques d'en reconnaître le degré de pureté, l'état de conservation, de constater les fraudes dont ils sont l'objet, par J.-LÉON SOUBEIRAN, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier. 1 vol. gr. in-8 de 554 pages, avec 218 figures intercalées dans le texte. Cartonné. . . . . 14 fr.

TARDIEU (A.). **Étude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement,** avec la collaboration de Z. ROUSSIN, pharmacien-major de 1[re] classe, professeur agrégé à l'École du Val-de-Grâce, pour la *partie de l'expertise médico-légale relative à la recherche chimique des poisons.* in-8 de XXII-1072 pages, avec 53 figures et 2 planches. . . . . 14 fr.

— **Étude médico-légale sur la folie.** 1 vol. in-8 de 500 pages avec 105 pages de fac-simile d'écriture d'aliénés. . . . . 7 fr.

— **Étude médico-légale sur la pendaison, la strangulation et la suffocation.** 1 vol. in-8 de XII-352 pages, avec planches. . . . . 5 fr.

— **Étude médico-légale sur les attentats aux mœurs.** *Sixième édition.* In-8 de 320 pages, avec 4 pl. gravées. . . . . 4 fr. 50

— **Étude médico-légale sur l'avortement.** *Troisième édition.* 1 vol. in-8 de VIII-280 pages. . . . . 4 fr.

— **Étude médico-légale sur l'infanticide.** 1 vol. in-8 avec 5 pl. coloriées. . 6 fr.

Envoi franco, par la poste, contre un mandat

